

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado

**Propriedades elétricas e magnéticas de moléculas
artificiais semicondutoras**

FÁBIO VIEIRA MOURA

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Gargano

Co-orientador: Prof. Dr. Fanyao Qu

Brasília, 19 de março de 2012

**“Propriedades elétricas e magnéticas de moléculas artificiais
semicondutoras”**

Por

Fábio Vieira Moura

Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como
parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Ricardo Gargano

(Orientador) IF/UnB

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva

IF/UnB

Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto IF/UnB

Prof. Dr. Heibbe C Benedito de Oliveira

IQ-UnB

Prof. Dr. Caio Henrique Lewenkopf

UFF- RJ

Prof. Dr. Ademir Eugênio de Santana

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física

“...Os homens perdem a saúde para juntar dinheiro, depois perdem o dinheiro para recuperar a saúde. E por pensarem ansiosamente no futuro esquecem do presente de forma que acabam por não viver nem no presente nem no futuro. E vivem como se nunca fossem morrer... e morrem como se nunca tivessem vivido. ”

Dalai Lama

Agradecimentos

Aos meus pais, Esmeraldo Pereira Moura e Célia Vieira Moura, pelo carinho e compreensão durante todos esses anos.

Ao meu orientador Ricardo Gargano, pela paciência, confiança, apoio e incentivo fundamentais na realização desse trabalho. Ao meu co-orientador Fanyao Qu pela rica contribuição e experiência a mim transmitida durante todos esses anos. Agradeço-o ainda, pela generosa contribuição para com meu amadurecimento profissional.

Aos professores Victor Dodonov, Antônio Carlos Pedroza e Ademir Eugênio de Santana por minha formação científica.

Aos professores da pós-graduação que com a realização de seus trabalhos contribuem para o sucesso dos alunos.

Ao professor Geraldo Magela, pelo seu trato cordial e pela sua vasta sabedoria transmitida em conversas informais no instituto.

Aos meus amigos Pedro Henrique de Oliveira Neto, Wiliam Ferreira da Cunha, que me acompanharam nessa jornada.

À Fabiana pela compreensão, apoio e, principalmente, pelo carinho.

À todos os amigos, sem os quais eu não seria o mesmo. Em especial, ao Érico e ao Evandro, que além da amizade foram responsáveis direta e indiretamente pela concretização deste trabalho.

À capes pelo apoio financeiro.

Resumo

Na primeira parte desta Tese, realizamos um cálculo de diagonalização exata para a estrutura eletrônica de DQDs (do inglês *Double Quantum Dots*) acoplados verticalmente, usando o método LCAO (do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*). Acharmos que para atingir uma boa precisão e obter uma rápida convergência dos cálculos, uma especial atenção deve ser dada na escolha das funções de base, principalmente para pontos quânticos pequenos. Demonstramos que as funções de onda dos pontos quânticos servem como funções de base ideais para a construção de orbitais moleculares de DQDs em nosso cálculo de diagonalização exata. Acharmos também a natureza dos estados eletrônicos dos DQDs que evoluem dos orbitais atômicos o do tipo molecular (ligado e não-ligado) quando a distância entre os pontos quânticos diminui. A estrutura eletrônica dos DQDs pode ser projetada através de um desenho de um DQD. Isto está em nítido contraste com as moléculas reais em que as posições geométricas dos átomos não são variadas. Na segunda parte, apresentamos a nossa teoria sobre o controle óptico da interação de troca $p-d$ entre os spins do buraco do material de GaAs dopado com um único manganês Mn^{2+} e irradiado por um campo de laser pulsado (CLP) polarizado linearmente e monocromático sob condições de não-ressonância baseado em uma teoria não-perturbativa utilizando o modelo LCAO. Acharmos que a interação de troca $p-d$ leva a formação de um pólaron magnético (PM), enquanto o CLP induz um potencial de Coulomb que reveste o aceitador, que transforma o problema de um único centro em um outro com dois centros virtuais carregados positivamente assemelhando ao íon molecular H_2^+ . A dicotomia das funções de onda do buraco depende fortemente da intensidade do campo de laser, que afeta drasticamente a interação de troca $p-d$ bem como a energia de ligação do pólaron magnético. Com o aumento da intensidade do laser

reduz-se tanto o pólaron magnético como a energia de ligação. Para uma intensidade de excitação grande, o pólaron pode ser completamente dissolvido. Na terceira parte, estendemos o modelo LCAO para o modelo LCAO variacional onde as funções de base são otimizadas variacionalmente. Além disso, focamos nossa atenção nos efeitos individuais da atração de Coulomb e de troca spin-spin anti-ferromagnético e na instabilidade do PM e ionização do aceitador Mn induzido pelo CLP. Com o aumento da intensidade do CLP, encontramos primeiramente que o PM torna-se instável e, em seguida, ele é suprimido devido a energia de troca ser zero. Aumentando ainda mais a intensidade do laser, a ionização do aceitador Mn ocorre devido ao desaparecimento da energia de ligação. Finalmente, na última parte deste trabalho, nós desenvolvemos um método, através do uso de funções de base gaussianas otimizadas como base no método LCAO, para tratar efeitos de muitos corpos em moléculas artificiais.

Abstract

In the first part of this work, we have performed an exact diagonalization calculation (ED) for electronic structure of vertically coupled double quantum dots (DQDs), using linear combinations of atomic orbitals (LCAO). We find that to reach high degree of accuracy and get a quick convergence, a special attention in choice of basis functions has to be paid, specially for small quantum dots. We demonstrate that the wave functions of individual quantum dots serve as ideal basis functions for construction of molecular orbitals of the DQDs in our ED calculation. We also find the nature of electronic states of the DQDs evolves from atomic to molecular-like orbitals (bonding and anti-bonding) as interdot distance decreases. In addition, the electronic structure of DQDs can be engineered through properly DQD design. This is in sharp contrast to the natural molecules in which the geometric positions of composed atoms are not changeable. In the second part, we report our comprehensive theory about optical control of p-d exchange interaction between spins of hole and Mn^{2+} in single-manganese doped GaAs material irradiated by a monochromatic, linearly polarized, intense pulsed laser field (PLF) under nonresonant conditions, based on nonperturbation theory plus standard LCAO. We find that the p-d exchange interaction leads to formation of magnetic polaron (MP). While the PLF induces a dressed acceptor Coulomb potential, which transforms single center problem into the one with two virtual positively charged centers, resembling hydrogen molecule ion H_2^+ . The dichotomy of hole wave functions depend strongly on the laser-intensity, which affects dramatically the p-d exchange interaction as well as binding energy of magnetic polaron. Increasing the laser intensity reduces the magnetic polaron and binding energy. At larger excitation intensity, the magnetic polaron can be completely dissolved. In the third part, we have extended our

standard LCAO to variational LCAO by variationally optimize the basis functions. In addition, we focus our attention on the individual effects of anti-ferromagnetic spin-spin exchange- and charge Coulomb attraction on an instability of MP and ionization of Mn-acceptor induced by the PLF. It is found that with an increase of PLF intensity, MP firstly becomes instable. And then it is suppressed due to zero-exchange energy. With a further increases laser intensity, the ionization of Mn-acceptor occurs due to vanishing binding energy. In the last part of this work, we have developed a very efficient method, using optimized Gaussian functions as basis in the LCAO, to tackle the many-body effects in artificial molecules.

Sumário

1	Introdução	1
2	Estudo de Dois Pontos Quânticos	7
2.1	Introdução	7
2.2	Modelo	8
2.3	Resultados e Discussões	14
2.4	Conclusões	19
3	Efeitos de campos intensos de laser sobre a interação de troca $p-d$ em GaAs dopado com um único Manganês: Modelo LCAO	20
3.1	Introdução	20
3.2	Interação de troca de $p-d$ em GaAs dopado com um único manganês.	22
3.3	Íon molecular virtual H_2^+ criado por um campo de laser intenso. . . .	24
3.4	Campo de laser intenso e o controle da interação de troca $p-d$. . .	32
3.5	Resultados e Discussões	36
3.6	Conclusões	46
4	Instabilidade de tunelamento e ionização do pólaron magnético por uma radiação de laser linearmente polarizada	47
4.1	Introdução	47
4.2	Modelo teórico	48
4.3	Resultados e Discussões	50

4.4	Conclusões	60
5	Formas alternativas para o cálculo da correlação eletrônica	61
5.1	Introdução	61
5.2	Correlação eletrônica via função de Green	62
5.2.1	Cálculo da integral de dois buracos	62
5.2.2	Cálculo da integral de dois buracos nos estados s e p	63
5.2.3	Resultados e discussões	70
5.3	Correlação eletrônica via gaussianas primitivas	70
5.3.1	Cálculo da correlação eletrônica considerando funções gaussianas primitivas do tipo 1s	70
5.3.2	Cálculo da correlação eletrônica considerando funções primitivas para estados excitados	74
5.3.3	Resultados e discussões	76
5.4	Conclusões	78
6	Conclusões e perspectivas	79
	Apêndice A	82
6.1	Artigos publicados e submetidos no período de elaboração da tese. . .	82
	Referências	113

Lista de Tabelas

5.1	Valores das energias Coulombianas do éxciton ($l_e = 3$) para diferentes razões entre l_h e l_e	70
-----	---	----

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de um poço e um ponto quântico.	3
1.2	Representação gráfica de um potencial parabólico.	5
2.1	Esquema da configuração espacial de dois pontos quânticos (a) e o potencial de confinamento na direção de z (b).	9
2.2	Função de onda do estado fundamental exata (linha contínua azul) e aproximada (linha tracejada vermelha) para um único ponto quântico de GaAs/Al _{0.3} Ga _{0.7} As com $V_0 = 240 \text{ meV}$ and $l_w = 250\text{Å}$	15
2.3	Comparação dos resultados determinados pelas funções de base FBE exata (linha sólida azul) e aproximada, FBA (linha tracejadas vermelha) para DQD com $l_w = 150\text{Å}$ e $l_b = 20\text{Å}$. (a) Mostra a função de onda fundamental na direção z	16
2.4	Comparação dos resultados determinados pelas funções de base FBE exata (linha sólida azul) e aproximada, FBA (linha tracejadas vermelha) para DQD com $l_w = 150\text{Å}$ e $l_b = 20\text{Å}$. (b) o espectro de energia.	17
2.5	Comparação dos resultados calculados usando funções de base exata do SQD (linhas sólidas azuis) e aproximadas, (linhas tracejadas vermelhas) para o ponto quântico duplo com $l_w = 250$ e $l_b = 20$. (a) mostra a função de onda do estado ligado na direção z	18

2.6	Comparação dos resultados calculados usando funções de base exata do SQD (linhas sólidas azuis) e aproximadas, (linhas tracejadas vermelhas) para o ponto quântico duplo com $l_w = 250$ e $l_b = 20$. (b) o espectro de energia.	19
3.1	Diagrama esquemático para a distribuição de carga do GaAs dopado com um único Mn antes (painel superior) e depois (painel inferior) da aplicação de um campo de laser intenso. A seta vermelha para cima representa o spin do Mn, enquanto a seta amarela para baixo indica a aplicação do laser. O + e - denotam as cargas do buraco e do receptor Mn, respectivamente.	30
3.2	Evolução das funções de onda do buraco dos orbitais de energia mais baixas como uma função do parâmetro α_0 do laser, para $\alpha_0=0$ (a) e (b), $\alpha_0=5$ (c) e (d), e $\alpha_0=10$ (e), respectivamente.	38
3.3	Dois níveis de energia mais baixos do complexo buraco-Mn (linhas sólidas) e um íon molécula real de hidrogênio H_2^+ (linhas tracejadas) como uma função do parâmetro α_0 do laser, sem a interação de troca $p - d$. BD e AB denotam estado ligado e anti-ligado, respectivamente.	40
3.4	Os quatro níveis de energia mais baixos do complexo buraco-Mn como uma função do parâmetro do laser α_0 (BD denota um orbital ligado). A inserção mostra a energia do estado fundamental do íon molecular real H_2^+ como uma função da metade da distância internuclear ($\alpha_0 = R/2$)	42

- 3.5 Energia de troca $p-d$ E_{ex} do orbital molecular ligado do complexo buraco-Mn definida por $E_{ex} = E_1 - E_{nex}$, como uma função do parâmetro do laser α_0 . E_{nex} denota a energia do orbital molecular ligado na ausência da interação de troca $p-d$. As inserções mostram esquematicamente a função probabilidade do buraco (linhas solidas) e as localizações do aceitador Mn carregado negativamente para $\alpha_0=0$ (à esquerda) e $\alpha_0 \rightarrow \infty$ (à direita). 44
- 3.6 Energia de ligação E_b do pólaron magnético do complexo buraco-Mn definido por $E_b = E_1 - E_{nb}$, como uma função do parâmetro do laser α_0 . E_{nb} denota a energia do estado fundamental do complexo buraco-Mn na ausência das interações de troca $p-d$ e Coulomb. As inserções mostram esquematicamente a função de probabilidade (linhas sólidas) e as localizações do aceitador Mn carregado negativamente para $\alpha_0=0$ (à esquerda) e $\alpha_0 \rightarrow \infty$ (à direita). 45
- 4.1 Valores ideais do parâmetro variacional λ para o íon molecular de hidrogênio (linha tracejada azul) e o pólaron magnético (linha vermelha sólida) como uma função de α_0 . Para comparação com o parâmetro λ do íon molecular de hidrogênio, o aceitador não magnético é considerado no cálculo. PM e H_2^+ denotam pólaron magnético e o íon de hidrogênio molecular, respectivamente 52
- 4.2 Energia de ligação do orbital molecular do pólaron magnético (a) e o íon molecular de hidrogênio (b), calculado pelo VLCAO (linhas tracejadas) e o LCAO padrão (linhas sólidas), em função do parâmetro do laser α_0 . PM e H_2^+ denotam pólaron magnético e íon de hidrogênio molecular, respectivamente. Como mostrado, o aceitador não magnético é também considerado no cálculo. LCAO e VLCAO denotam a combinação padrão e uma combinação variacional linear de orbitais atômicos, respectivamente. 55

4.3	Curvas de contorno das funções de onda do buraco no estado fundamental do GaAs dopado com manganês como uma função do parâmetro $\alpha_0=0$ (a), $\alpha_0=5$ (b) e $\alpha_0=10$ (c), respectivamente.	57
4.4	Energia total E_T , (a) energia de troca E_{ex} , (b) energia de ligação E_{cb} devido ao potencial de Coulomb sozinho (c) e energia de ligação E_b devido a ambos os potenciais de Coulomb e de troca (d) o pólaron magnético como uma função do parâmetro do laser α_0 onde $E_{ex} = E_T - E_{nex}$, $E_{cb} = E_1 - E_c$, $E_b = E_1 - E_{nb}$, E_1 é a energia do pólaron magnético obtida resolvendo a equação 3.22, E_{nex} , E_c e E_{nb} denotam as energias do estado fundamental do pólaron magnético na ausência de troca, de Coulomb e de ambos os termos da interação de troca e de Coulomb na Hamiltoniana, respectivamente.	59
5.1	Energia fundamental em função do número de termos considerados para a função $Q_{m-1/2}(\chi')$	66
5.2	69
5.3	Energias do éxciton (exata e numérica) referentes as configurações $s - s$ e $p - p$ como uma função de l_e , para diferentes razões de l_e e l_h	69
5.4	Representação de um sistema de coordenada molecular fixo onde as funções de base são centradas nos vetores posições \mathbf{R}_A . O valor em um vetor posição \mathbf{r} , de uma função de base centrada em \mathbf{R}_A , dependerá de $\mathbf{r} - \mathbf{R}_A$	71
5.5	Representação dos seis centros (\mathbf{R}_A , \mathbf{R}_B , \mathbf{R}_C , \mathbf{R}_D , \mathbf{R}_P e \mathbf{R}_Q) envolvidos na integral de dois elétrons de um sistema molecular.	74
5.6	Representação dos dois centros \mathbf{R}_P e \mathbf{R}_Q envolvidos na integral de dois elétrons de um sistema molecular diatômico.	75

Capítulo 1

Introdução

Um ponto quântico pode ser visto como um confinamento de elétrons no interior de um pequeno volume. Em muitos casos, os pontos quânticos são considerados também como pequenas ilhas bidimensionais de elétrons que são lateralmente confinados por um potencial artificial. Os pontos quânticos têm despertado muito interesse na comunidade científica devido as suas possíveis aplicações tecnológicas. De fato, vidros dopados com pontos quânticos semicondutores têm sido estudados devido a suas interessantes propriedades ópticas e eletrônicas, com aplicações em dispositivos ópticos, moduladores de luz, lasers [1, 2] e na computação quântica [3]. Pontos quânticos, também conhecidos pela sigla QDs (do inglês “Quantum dots”) são muitas vezes chamados de átomos artificiais [4], por apresentarem um potencial de interação que cai inversamente proporcional à distância $1/r$ e energia quantizada em valores discretos, como em um átomo real. A distinção básica dos átomos naturais e artificiais está no fato que os pontos quânticos podem confinar tanto elétrons como buracos, enquanto átomos reais só podem confinar elétrons, devido ao potencial positivo do núcleo. Além disso o confinamento lateral em pontos quânticos é geralmente bem comportado e pode ser controlado, enquanto que o potencial de Coulomb possui uma singularidade no núcleo e é fixado pelo número de prótons do átomo. Por fim, os pontos quânticos possuem uma separação entre níveis de energia menor do que a separação média quando comparados com átomos

reais. Enquanto os pontos quânticos têm energia da ordem de dezenas de meV os átomos naturais apresentam essa energia da ordem de eV. O confinamento lateral é obtido através da definição física das bordas da estrutura do ponto quântico [5].

A maneira mais comum de se obter pontos quânticos, em primeiro lugar, é a produção de uma estrutura bidimensional como, por exemplo, um poço quântico. Essa estrutura é geralmente produzida por epitaxia (Crescimento ou sobre-crescimento orientado de um cristal sobre outro pré-existente que apresenta retículo cristalino e cargas iônicas semelhantes) para se ter um controle preciso da espessura do filme [6]. Para isso, um padrão geométrico desenhado nas laterais da estrutura é transferido para a amostra, após o crescimento, por litografia de alta resolução. Um ataque químico subsequente corrói a amostra até a camada bidimensional, produzindo as nanoestruturas desejadas. A Figura 1.1 ilustra este tipo de confinamento. Neste caso, os pontos possuem o formato de uma lente, com as dimensões transversais bem maiores do que a sua espessura. Desta maneira, o movimento dos elétrons pode ser considerado bidimensional e estas estruturas são comumente chamadas de pontos quânticos verticais.

As dimensões típicas dos pontos quânticos são da ordem de 1 a 100nm, que resultam em diferentes níveis de quantização dos elétrons presos nos buracos. Os níveis de energia variam da ordem μeV até dezenas de meV.

A grande vantagem em se estudar pontos quânticos, dentre outras, está no fato de podermos controlar a dimensão de sua estrutura (tamanho, forma e a profundidade do poço de potencial) e com isso mudar a estrutura dos níveis eletrônicos e o número de elétrons confinados. Desta forma, é possível alterar, por exemplo, as propriedades ópticas (absorção e emissão de luz no visível e no infravermelho, espalhamento Raman, etc), as propriedades magnéticas, a condutividade e suas propriedades termodinâmicas [7]. Devido ao caráter discreto da estrutura eletrônica, um ponto quântico emite ou absorve luz em uma faixa espectral muito estreita, a qual pode ser controlada por um campo magnético externo, que faz com que seja possível a construção de lasers de semicondutores altamente eficientes e con-

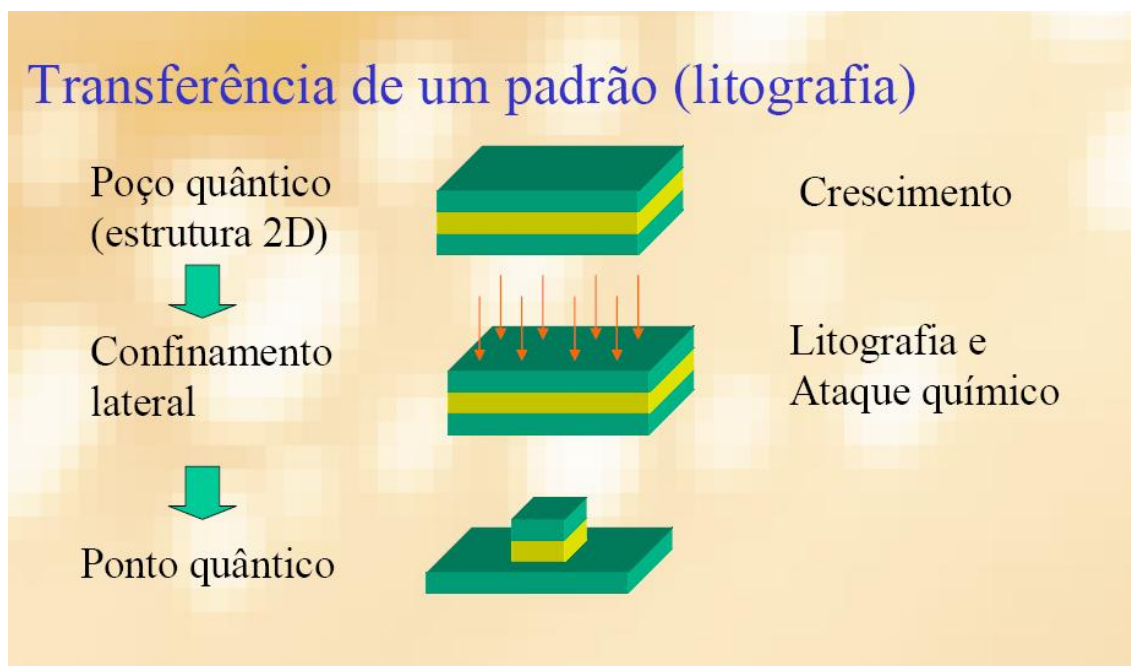


Figura 1.1: Representação esquemática de um poço e um ponto quântico.

troláveis. Com o avanço dos estudos desta área, espera-se que novas propriedades físicas relacionadas com os spins sejam descobertas. Este fato poderá abrir novas possibilidades da utilização dos níveis naturais do spin do elétron (“spin up” e “spin down”) para criar propostas de qubits. Os qubits são os portadores de informação em sistemas de processamento quântico de informação (computação quântica)[8]. Além disso, a spintrônica [9] é uma das aplicações mais promissoras destes dispositivos, pois nesta escala de tamanho, é possível manipular os spins individualmente obtendo dispositivos que poderão revolucionar a microeletrônica [10, 11].

O avanço tecnológico em semicondutores está permitindo a produção de muitos dispositivos com dimensões cada vez menores. Isso permite que haja um controle da estrutura quando um certo número de elétrons são confinados em um pequeno volume. Pontos quânticos com diferentes dimensões e propriedades podem ser produzidos, bem como a alteração do seu número de elétrons, por agentes externos. No entanto, a maioria destes estudos não relacionam dois pontos quânticos com

correlação eletrônica, ou seja, não levam em conta a interação elétron-elétron entre QDs. Ultimamente encontra-se muitos estudos realizados com pontos quânticos, porém utilizando apenas um ponto quântico com dois ou mais elétrons [6, 12, 13].

Para estudar um ponto quântico consideramos o modelo de um ponto semicondutor de filmes finos de forma circulares. Essas estruturas são obtidas através de filmes de GaAs (Arseneto de Gálio), InAs(Arseneto de Índio) e AlGaAs (Arseneto de Gálio e Alumínio) [4]. As dimensões típicas para esse tipo de material de semicondutor é aproximadamente de 30nm a 100nm. Esses materiais têm propriedades eletrônicas superiores aos do silício. Possui uma rápida velocidade de saturação e alta mobilidade eletrônica. Além disso, dispositivos de GaAs geram menos ruído do que silício quando operados a altas frequências. A justaposição de camadas desses filmes, por exemplos GaAs, InAs e AlGaAs irá formar uma estrutura cilíndrica com um confinamento de elétrons bidimensional que pode ser modelado por um potencial lateral do tipo parabólico, como mostra na Figura 1.2.

Conforme o tamanho e a forma do confinamento de um ponto quântico, o potencial e as escalas das energias são modificadas também quando comparadas com os átomos reais. A massa dos elétrons em um ponto quântico diferem da massa de um elétron livre, devido ao acolhimento do material semicondutor. Geralmente, os elétrons de um ponto quântico podem ser descritos com uma aproximação de massa efetiva. Devido a estas diferenças, o potencial de Coulomb e os efeitos do campo magnético são muito mais acentuados nos pontos quânticos, em comparação com átomos reais. Isso é interessante, pois para muitos elétrons o efeito do campo magnético pode ser estudado de forma controlada com a alteração da voltagem e a alteração das tensões de campo magnético.

Devido ao confinamento da rede cristalina dos elétrons e os buracos, temos que levar em conta a aproximação de massa efetiva, m^* . A utilização do sistema de unidades EAU (do inglês “ effective atomic unit”) simplifica muito tanto as equações quanto os cálculos envolvidos no estudo de PQ’s. No entanto, poderia haver uma perda de generalidade muito grande caso essas equações fossem escritas dire-

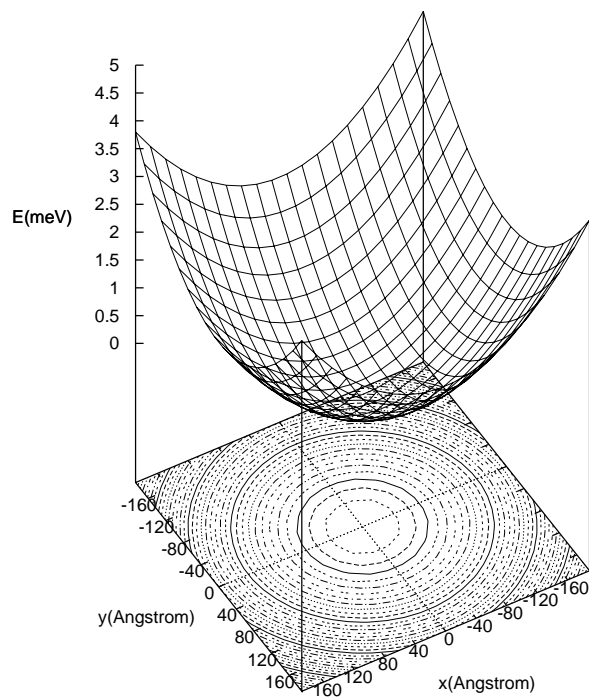


Figura 1.2: Representação gráfica de um potencial parabólico.

tamente neste sistema. Desta forma, padroniza-se que as equações são escritas no sistema Internacional de Unidades (SI) e todos os cálculos serão realizados levando em consideração o sistema de unidades EAU. Neste sistema, a carga do elétron (e), a massa efetiva do elétron (m^*) e (\hbar) são iguais a um. O conceito de massa efetiva é importante para levar em consideração os efeitos da rede e da interação dos elétrons de valência com os de caroço.

Os principais objetivos deste trabalho estão divididos da seguinte forma:

1) Estudar as estruturas eletrônicas de DQDs (do inglês “Double Quantum Dots”) acoplados verticalmente, usando o método LCAO (do inglês “Linear Combination of Atomic Orbitals”). Aachamos que para atingir uma boa precisão e obter uma rápida convergência dos cálculos, uma especial atenção deve ser dada na escolha das funções de base. Demonstramos que as funções de onda dos pontos quânticos servem como funções de base ideais para a construção de orbitais moleculares de DQDs.

2) Apresentar uma teoria abrangente sobre o controle óptico da interação de troca $p-d$ entre os spins do buraco e do Mn^{2+} do material de GaAs dopado com manganês e irradiado por um campo de laser pulsado (CLP) polarizado linearmente e monocromático sob condições de não-ressonância baseado em uma teoria não-perturbativa mais o modelo LCAO. Em seguida, o modelo LCAO foi estendido para o modelo LCAO variacional onde as funções de base são otimizadas variacionalmente.

3) Desenvolver um método, através do uso de funções de base gaussianas otimizadas com base no método LCAO, para tratar efeitos de muitos corpos em moléculas artificiais.

Capítulo 2

Estudo de Dois Pontos Quânticos

2.1 Introdução

Como já mencionado na introdução, os pontos quânticos simples e acoplados são chamados, respectivamente, de átomos e moléculas artificiais [14]. Não obstante os pontos quânticos têm as vantagens devido ao fato de seu potencial de confinamento ser ajustável e do número de seus portadores serem controláveis [14]. Por exemplo, o bloqueio de Coulomb permite que elétrons possam ser adicionados ou removidos um a um, com um simples eletrodo. Como resultado, as propriedades magnéticas, elétricas e ópticas de um único ponto quântico (SQD) e de dois pontos quânticos acoplados (DQD) podem ser planejadas.

A realização de um controle preciso entre o acoplamento de dois pontos quânticos é de particular interesse para operação de qubits [15]. Estudos extensivos de tunelamento em semicondutores, [16] nanotubos de carbono, [17, 18] e pontos quânticos de grafeno [19] foram realizados tanto teoricamente quanto experimentalmente e muitas propriedades físicas nesses ainda serão descobertas. Embora significantes progressos têm sido realizados, ainda falta uma teoria abrangente da estrutura eletrônica de moléculas de pontos quânticos. Este fato motivou a realizar um estudo

mais completo estendendo o estudo de um SQD de GaAs para um DQD vertical. A escolha de funções de base adequadas desempenha um papel muito importante na determinação da estrutura eletrônica das moléculas de pontos quânticos. Os orbitais atômicos, os quais têm sido utilizado com sucesso como funções de base para expandir as funções de onda dos SQD, podem não ser adequadas para o problema dos DQD. Neste capítulo, nós fizemos uma comparação entre os resultados obtidos por duas diferentes bases e os resultados apontaram para a utilização de uma base adequada para resolver os pontos quânticos duplos verticais. Nós demonstramos que as funções de base compostas por funções de onda exatas para um único ponto quântico podem fornecer resultados com alta precisão. Mostramos também que, quando a distância entre os pontos quântico diminui, os estados eletrônicos evoluem gradualmente de uma natureza atômica para uma molecular.

2.2 Modelo

O potencial de confinamento $V(x, y, z)$ do nosso sistema é composto de dois pontos quânticos verticais idênticos GaAs/Al_xGa_{1-x}As, que é descrito por um potencial parabólico em (x, y) ($V_{\parallel}(x, y)$) e o potencial quadrado ($V_{\perp}(z)$) ao longo da direção z . Então, o Hamiltoniano do sistema pode ser escrito

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z), \quad (2.1)$$

onde

$$V_{\parallel}(x, y) = \frac{m\omega_0^2}{2}(x^2 + y^2), \quad (2.2)$$

$$V_{\perp}(z) = \begin{cases} V_0, & |z| \leq l_b/2 \text{ or } |z| \geq l_b/2 + l_w \\ 0, & \textit{caso contrário} \end{cases} \quad (2.3)$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron e ω_0 é a frequência característica do oscilador

harmônico no plano (x, y) . O potencial $V_{\perp}(z)$ é mostrado esquematicamente na Figura 2.1

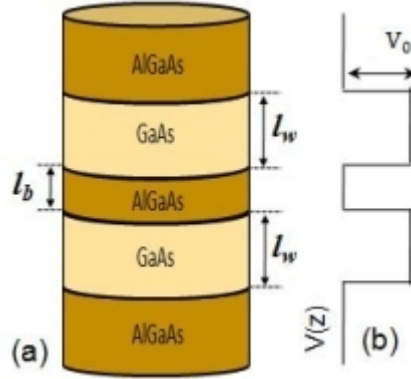


Figura 2.1: Esquema da configuração espacial de dois pontos quânticos (a) e o potencial de confinamento na direção de z (b).

Para resolver a equação de Schrödinger eletrônica $H\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z)$, com o Hamiltoniano H dado pela equação 2.1, expandimos a $\Psi(x, y, z)$ como um produto de duas outras funções tal como

$$\Psi(x, y, z) = \psi(x, y)\phi(z), \quad (2.4)$$

com esta expansão, a equação de Schrödinger original se divide em duas outras equações. A primeira é dada por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + V_{\parallel}(x, y) \right] \psi(x, y) = E_{\parallel} \psi(x, y), \quad (2.5)$$

onde $\psi(x, y)$ e E_{\parallel} são respectivamente, a função de onda e a energia do elétron em um potencial parabólico. A segunda equação é descrita pela seguinte equação

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V_{\perp}(z) \right) \phi(z) = E_{\perp} \phi(z). \quad (2.6)$$

onde $\phi(z)$ e E_{\perp} são as funções de onda e a energia do confinamento do elétron na direção z , respectivamente. A energia total E é dada pela soma das energias E_{\parallel} e E_{\perp} .

Inicialmente vamos determinar os autoestados e autovalores de um elétron em um SQD parabólico submetidos a um campo magnético externo \mathbf{B} . Como sabemos, estes são os autoestados dos estados de Fock-Darwin [20], ou seja, $\psi(x, y) \otimes \chi_{\sigma_z}$, que são descritos por três números quânticos (n_+, n_-, σ_z) , onde $n_+(n_-) = 0, 1, 2, \dots$, σ_z é o número quântico de spin e χ_{σ_z} é o correspondente spinor. Estes estados $\psi(x, y)$ podem ser expresso, explicitamente, como [20]

$$\psi(x, y) = \frac{H_{n_+}(x/l_0)H_{n_-}(y/l_0)}{\sqrt{2^{n_++n_-}n_+!n_-!\pi l_0^2}} e^{-\frac{(x^2+y^2)}{2l_0^2}}, \quad (2.7)$$

onde $H_n(\xi)$ denota os polinômio de Hermite de ordem n e $l_0 = \sqrt{(\hbar/m\Omega)}$ é o comprimento característico do ponto quântico no plano (x, y) com $\Omega^2 = \omega_0^2 + \frac{w_c^2}{4}$, onde ω_0 é a frequência do oscilador harmônico espacial e $w_c = eB/m$ é a frequência cíclotron. Os autovalores correspondentes são dados por [20]

$$E_{\parallel}^{n_+, n_-} = (n_+ + n_- + 1)\hbar\Omega + (n_+ - n_-)\frac{\hbar w_c}{2}. \quad (2.8)$$

A razão entre a frequência total e a de cíclotron, Ω/w_c , mede a competição entre confinamento espacial e de campo magnético induzido. Esta última é caracterizada pelo comprimento magnético ($l_c = \sqrt{\hbar/mw_c}$). Quando o confinamento espacial é pequeno quando comparado ao confinamento dinâmico, caso em que $l_0 > l_c$ ou $w_c > \frac{2\sqrt{3}}{3}\omega_0$, o espectro de energia consiste de múltiplos números quânticos indexados por n_+ , que são separados uns dos outros por $\hbar\omega_+$, onde $\omega_{\pm} = \Omega \pm \omega_c$, e por n_- que são separados uns dos outros por $\hbar\omega_-$. A medida que o campo magnético aumenta, $E_{n_-} \cong (n_- + 1/2)\hbar\omega_- \rightarrow 0$, ou seja, o espaçamento entre os níveis consecutivos diminui e o colapso nos níveis de Landau com autovalores variam linearmente dependente no campo \mathbf{B} . Quando $\mathbf{B} = 0$, $w_c = 0$ e $\Omega = \omega_0$, a expressão da energia descreve o espectro de energia de um elétron em um SQD, na ausência de campo magnético, é de um o oscilador bidimensional [21].

Agora, vamos nos concentrar na solução da equação de Schrödinger ao longo da direção z , em que o acoplamento entre os dois pontos ocorre. Para bem compreender o acoplamento de tunelamento, vamos começar com uma breve revisão das principais propriedades de um único ponto quântico. O Hamiltoniano de um SQD pode ser descrito por

$$H_{SQD} = \frac{p_z^2}{2m} + V_{SQD}(z) \quad (2.9)$$

onde $V_{SQD}(z)$ é definido por

$$V_{SQD}(z) = \begin{cases} 0, & |z| \leq l_w/2 \\ V_0, & |z| > l_w/2. \end{cases} \quad (2.10)$$

Este problema de autovalor do potencial quadrado é bem conhecido e discutido na literatura [22]. As funções de onda normalizadas para os estados ligados da equação de Schrödinger $H_{SQD}\phi_{SQD} = E_{SQD}\phi_{SQD}$ são escritos como

$$\phi_{SQD}^{impar}(z) = \begin{cases} A_0 e^{k_I z}, & z < -l_w/2 \\ A_1 \cos(k_{II} z), & |z| < l_w/2 \\ A_0 e^{-k_I z}, & z > l_w/2 \end{cases} \quad (2.11)$$

$$\phi_{SQD}^{par}(z) = \begin{cases} -B_0 e^{k_I z}, & z < -l_w/2 \\ B_1 \sin(k_{II} z), & |z| < l_w/2 \\ B_0 e^{-k_I z}, & z > l_w/2, \end{cases} \quad (2.12)$$

onde $k_I = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$, $k_{II} = \sqrt{2mE}/\hbar$ e

$$\begin{aligned}
 A_0 &= A_1 \cos\left(\frac{k_{II}l_w}{2}\right)^{k_{II}l_w/2}, \\
 A_1 &= \left[\frac{1}{k_I} \cos^2\left(\frac{k_{II}l_w}{2}\right) + \frac{l_w}{2} + \frac{1}{2k_{II}} \sin^2(k_{II}l_w)\right]^{-1/2}, \\
 B_0 &= B_1 \sin\left(\frac{k_{II}l_w}{2}\right)^{k_{II}l_w/2}, \\
 B_1 &= \left[\frac{1}{k_I} \sin^2\left(\frac{k_{II}l_w}{2}\right) + \frac{l_w}{2} - \frac{1}{2k_{II}} \sin^2(k_{II}l_w)\right]^{-1/2},
 \end{aligned}$$

e a autoenergias E_{SQD} são determinados pelas seguintes equações transcendentais

$$k_I = k_{II} \tan\left(\frac{k_{II}l_w}{2}\right) \quad (2.13)$$

e

$$-k_I = k_{II} \cotan\left(\frac{k_{II}l_w}{2}\right). \quad (2.14)$$

Um tratamento alternativo de resolução para este problema foi dado por Pedersen e Chang [21]. Eles resolveram este mesmo problema introduzindo, um parâmetro variacional L_w nas funções trigonométricas, que representam os estados de sub-bandas de poços quânticos. Tais funções são escritas como

$$\phi_{SQD}^{approx}(z) = \sqrt{\frac{2}{L_w}} \sin\left[\frac{s\pi(z + L_w/2)}{L_w}\right] \quad (2.15)$$

onde s é o índice das sub-bandas de poços quânticos. A escolha de L_w está diretamente relacionado à penetração da função de onda. Por exemplo, para os poços quânticos com deslocamentos de banda relativamente grande, a função de onda irá decair rapidamente no interior da barreira do material. Neste caso, como uma primeira boa estimativa, L_w pode ser obtido através da minimização da energia para o menor valor da sub-banda. Este valor é dado pela equação

$$\frac{l_w}{L_w} = \frac{V_{off}}{2\pi^2} [1 + \cos(\pi l_w/L_w)], \quad (2.16)$$

onde $V_{off} = 2ml_w^2 V_0/\hbar^2$. É importante notar que essa função de onda teste só é completa no intervalo $[-L_w, L_w]$ da coordenada z . Além disso, é interessante ressaltar que a mesma tem sido aplicado com sucesso para resolver os problemas de SQDs de GaAs e InAs [21].

Agora, voltemos aos problemas dos DQDs, definida pelo potencial de confinamento descrito na equação 2.2. A estrutura eletrônica da molécula de ponto quântico e as correspondentes funções de onda são obtidas combinando linearmente orbitais de pontos quânticos. Desta forma, a função de onda total na direção do eixo z pode ser escrita como

$$\phi_{n_z}(z) = \sum_{j=1}^n c_j \chi_j^{(R)}(z) + \sum_{j=n+1}^{2n} c_j \chi_j^{(L)}(z). \quad (2.17)$$

onde $\chi^{(R)}(z) = \phi_{SQD}(z - \alpha)$, $\chi^{(L)}(z) = \phi_{SQD}(z + \alpha)$, e $\alpha = (l_b + l_w)/2$ ϕ_{SQD} é dado pelas equações 2.11 e 2.12, para o cálculo com funções de base SQD exata e por 2.15 para o cálculo com funções de base SQD aproximada. A função $\chi^{(R)}(z)$ e $\chi^{(L)}(z)$ representa a função de onda do lado direito e do lado esquerdo, respectivamente.

Por causa da não ortogonalidade das funções de base $\chi^{(R)}$ e $\chi^{(L)}$, um problema de autovalor generalizado $\mathbf{HC} = \mathbf{ESC}$ tem de ser tratado. \mathbf{H} e \mathbf{S} representam a matriz hamiltoniana e a matriz de sobreposição, respectivamente, cujos elementos são dados por

$$H_{i,j} = \begin{cases} \langle \chi_i^{(R)} | H | \chi_j^{(R)} \rangle, & i \leq n \text{ and } j \leq n \\ \langle \chi_i^{(R)} | H | \chi_j^{(L)} \rangle, & i \leq n \text{ and } j > n \\ \langle \chi_i^{(L)} | H | \chi_j^{(R)} \rangle, & i > n \text{ and } j \leq n \\ \langle \chi_i^{(L)} | H | \chi_j^{(L)} \rangle, & i > n \text{ and } j > n \end{cases} \quad (2.18)$$

$$S_{i,j} = \begin{cases} \langle \chi_i^{(R)} | \chi_j^{(R)} \rangle = \delta_{i,j}, & i \leq n \text{ and } j \leq n \\ \langle \chi_i^{(R)} | \chi_j^{(L)} \rangle, & i \leq n \text{ and } j > n \\ \langle \chi_i^{(L)} | \chi_j^{(R)} \rangle, & i > n \text{ and } j \leq n \\ \langle \chi_i^{(L)} | \chi_j^{(L)} \rangle = \delta_{i,j}, & i > n \text{ and } j > n \end{cases} \quad (2.19)$$

onde E são as autoenergias e \mathbf{C} é um vetor contendo os coeficientes da combinação linear. Dentro desta metodologia, esperamos achar resultados para as funções de onda eletrônicas de moléculas DQD tão boas quanto as encontradas para as moléculas naturais no estado fundamental.

2.3 Resultados e Discussões

Os cálculos foram realizados para dois pontos quânticos de GaAs/Al_xGa_{1-x}, com um confinamento parabólico lateral. Para determinar a profundidade do poço quântico (V_0) precisamos saber a diferença do gap entre os dois materiais. Para as ligas com $x < 0,45$ é dada por $\Delta E_g(x) = 1257x \text{ meV}$. Observando as ligas com $x = 0,3$, temos $\Delta E_g = 374,1 \text{ meV}$. Levando em consideração a descontinuidade entre o gap da banda de condução e a banda de valência como 65/35, temos $V_0 = 240 \text{ meV}$ [21]. A massa efetiva do elétron é $m/m_0 = 0.067$, onde m_0 é a massa do elétron livre[21]. A Figura 2.2 ilustra a função de onda, no estado fundamental, de um elétron em um ponto quântico simples com um poço de largura $l_w = 200 \text{ \AA}$.

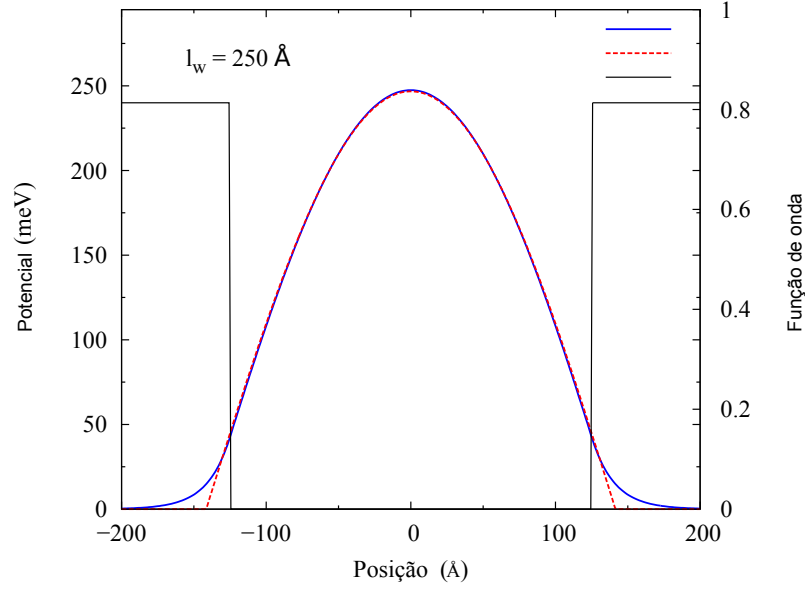


Figura 2.2: Função de onda do estado fundamental exata (linha contínua azul) e aproximada (linha tracejada vermelha) para um único ponto quântico de GaAs/Al_{0.3}Ga_{0.7}As com $V_0 = 240 \text{ meV}$ and $l_w = 250 \text{ \AA}$.

As linhas sólidas azuis e as tracejadas vermelhas correspondem às funções de bases exatas (FBE) e aproximadas (FBA) de um SQD, respectivamente. Nota-se que em ambos os casos, dentro do ponto, FBE e FBA podem descrever bem o comportamento do elétron. No entanto, fora do ponto quântico, a penetração da função de onda exata é maior que a da solução aproximada. Esta discrepância torna-se ainda maior, especialmente, para níveis mais elevados. Isto é atribuído a condição de contorno artificial utilizada na aproximação, ou seja, a função de onda desaparece em $z = \pm L_w/2$. Isso fará com que a sobreposição entre as funções de onda dos dois poços desapareçam virtualmente antes do que deveria, com o aumento da espessura da barreira para o caso de dois pontos quânticos.

Resultados para a função de onda do estado fundamental de dois pontos quânticos são mostrados na figura 2.3, tomando $l_w = 150 \text{ \AA}$ e $l_b = 20 \text{ \AA}$. Observe que o estado molecular ligado é formado devido ao forte acoplamento de tunelamento

entre os pontos quânticos. Observe também que a função de onda obtida com FBA é muito diferente da obtida por FBE. A função de onda FBA ainda fornece um comportamento não esperado dentro da região de barreira, onde um pico local emerge. Na Figura 2.4 pode-se ver o espectro de energia em função da espessura da barreira.

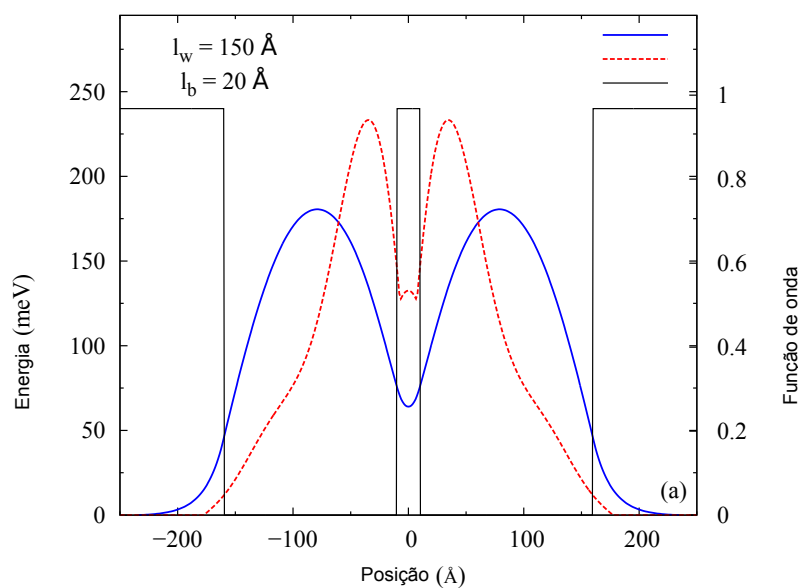


Figura 2.3: Comparação dos resultados determinados pelas funções de base FBE exata (linha sólida azul) e aproximada, FBA (linha tracejada vermelha) para DQD com $l_w = 150\text{Å}$ e $l_b = 20\text{Å}$. (a) Mostra a função de onda fundamental na direção z

As linhas azuis sólidas e as tracejadas vermelhas mostram os resultados obtidos por meio de FBE e FBA, respectivamente. Verifica-se que para uma barreira, o resultado assemelha-se as características individuais dos poços quânticos, com muitos níveis confinados. Diminuindo a distância entre os pontos quânticos, cada nível de energia se divide em outros dois níveis, indicando os estados ligado e não-ligado, ou seja, os estados moleculares são formados. Quando a distância entre os pontos quânticos é grande o acoplamento de tunelamento é muito fraco e o sistema apresenta as características isoladas de pontos quânticos individuais.

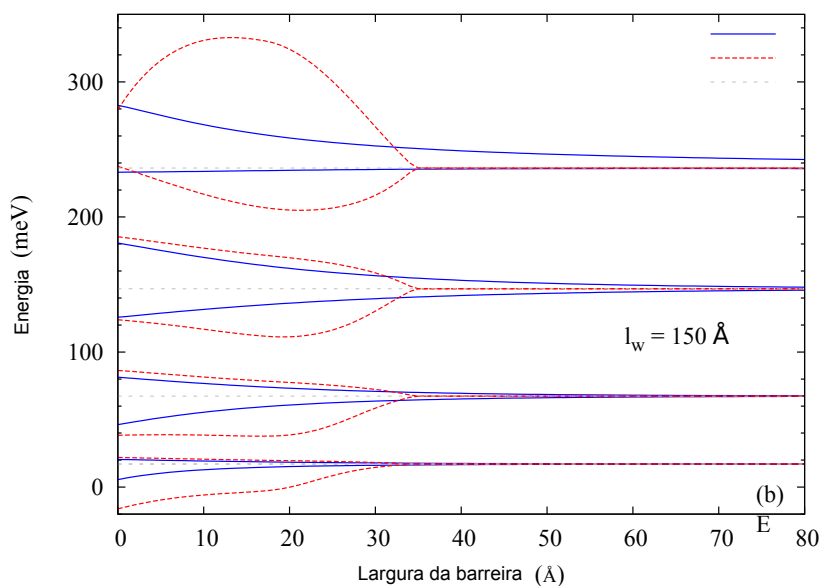


Figura 2.4: Comparação dos resultados determinados pelas funções de base FBE exata (linha sólida azul) e aproximada, FBA (linha tracejadas vermelha) para DQD com $l_w = 150\text{Å}$ e $l_b = 20\text{Å}$. (b) o espectro de energia.

Quando a espessura da barreira diminui, o acoplamento de tunelamento se torna forte e, conseqüentemente, os estados moleculares ligado e não-ligado são formados. Pode-se notar que para pontos quânticos duplos com acoplamento de tunelamento forte (menor espessura da barreira) a discrepância entre os resultados das diferentes funções de base é grande. Além disso, quanto maior o nível de energia mais sensível fica a escolha das funções de base. A falta de sobreposição entre a FBA pode claramente influenciar o comportamento do espectro de energia, fazendo com que todos os níveis, de repente, desaparecem, em $l_b \simeq 35\text{Å}$. Finalmente, observa-se inesperadamente o aparecimento de valores negativos para as energias, que são claramente fictícios, induzidos pelos cálculos numéricos.

Este resultado, juntamente com a Figura 2.5, indicam claramente que o cálculo com base nas funções FBA não é bom o suficiente para prever a estrutura eletrônica de DQDs.

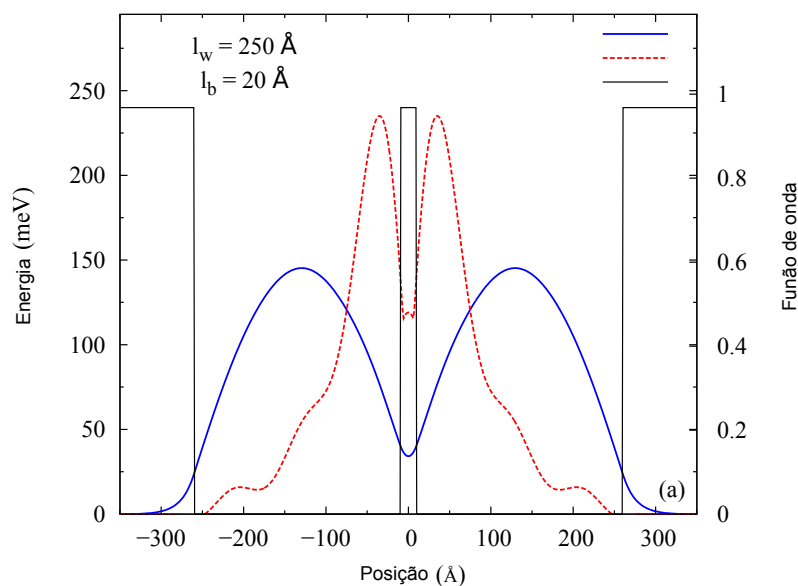


Figura 2.5: Comparação dos resultados calculados usando funções de base exata do SQD (linhas sólidas azuis) e aproximadas, (linhas tracejadas vermelhas) para o ponto quântico duplo com $l_w = 250$ e $l_b = 20$. (a) mostra a função de onda do estado ligado na direção z .

Note que na Figura 2.5, em que $l_w = 250\text{\AA}$, pode-se ver claramente que as funções de onda construídas a partir de FBA são piores do que o caso anterior da Figura 2.3, e não podem descrever o estado molecular. Na Figura 2.6 é mostrado o espectro de energia para esse mesmo poço. Verifica-se que quando a distância entre os pontos quânticos diminui, os estados moleculares são formados, que é semelhante com o caso de $l_w = 150\text{\AA}$. A maior largura de poço torna possível o confinamento de mais níveis ligados e, assim temos dois níveis extras nessa configuração do que na anterior. A estrutura de dois pontos quânticos que compartilham um único elétron para uma barreira larga ainda é presente e também a formação de estados moleculares devido o tunelamento da barreira de pequena espessura, mas o desacordo entre as diferentes funções de base, embora seja um pouco menor, ainda está presente com um rápido desaparecimento do acoplamento de tunelamento entre os dois pontos,

agora para $l_b = 30\text{\AA}$, e o não esperado estado de valores mínimos negativos.

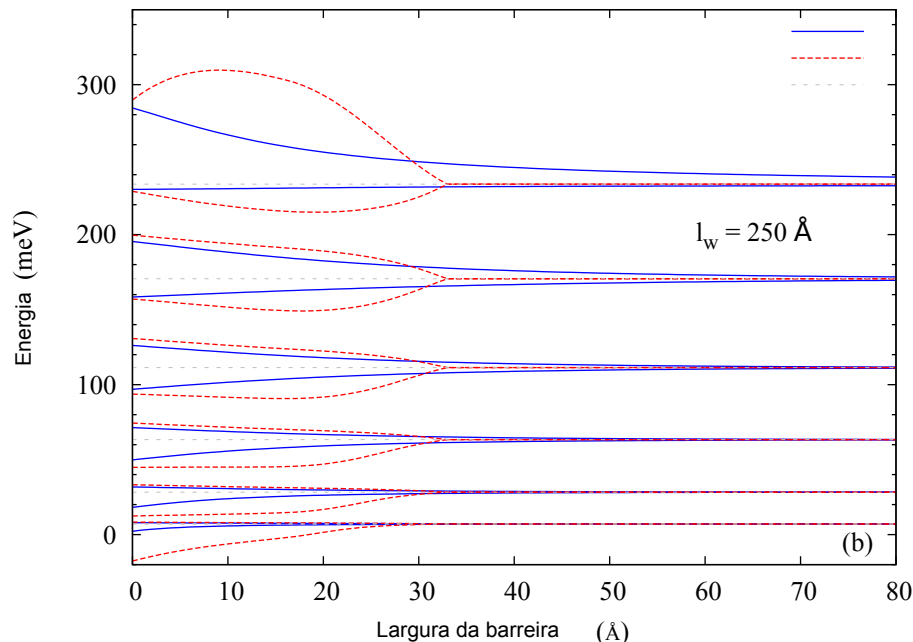


Figura 2.6: Comparação dos resultados calculados usando funções de base exata do SQD (linhas sólidas azuis) e aproximadas, (linhas tracejadas vermelhas) para o ponto quântico duplo com $l_w = 250$ e $l_b = 20$. (b) o espectro de energia.

2.4 Conclusões

Os cálculos totalmente convergente para estrutura eletrônica GaAs/AlGaAs de dois pontos quânticos verticais, ou seja, a molécula de pontos quânticos, foram relatados. Mostramos que as estruturas eletrônicas das moléculas de QD podem ser construídas por um planejamento iguais ao QD (escolha do tamanho do ponto e da distância entre os pontos quântico), este fato está em nítido contraste com as moléculas naturais. A função de base utilizada é de fundamental importância para reproduzir resultados fisicamente aceitáveis.

Capítulo 3

Efeitos de campos intensos de laser sobre a interação de troca $p - d$ em GaAs dopado com um único Manganês: Modelo LCAO

3.1 Introdução

Semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) deverão desempenhar um papel importante na ciência de materiais interdisciplinares, da spintrônica e da informação quântica, pois os graus de liberdade da carga e spin são acomodados em um único material [23, 24, 25, 26]. Além disso, SMD combina algumas das propriedades de cristais semicondutores de alta qualidade com propriedades magnéticas de impurezas [23]. Devido ao fato de um spin individual em um sólido ser um potencial candidato para a realização de dispositivos de processamento de informação quântica [27], o controle de um spin individual em um ambiente de estado sólido tem atraído um grande interesse tanto teoricamente [28, 29, 30, 31, 32] como experimentalmente [33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40] nos últimos anos. O sistema de um único

spin, tais como um simples GaAs dopado com Mn foi fabricado com sucesso por meio de um microscópio de varredura por tunelamento [41, 42, 43, 44, 45]. Suas propriedades ópticas e magnéticas têm sido caracterizadas por micro-foto-luminescência [28, 29, 30, 31, 32].

Os estudos de interação entre um campo de laser pulsado (CLP) intenso, monocromático e linearmente polarizado sem M_n^{2+} em materiais semicondutores podem confirmar que a estrutura eletrônica de materiais relevantes [46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54], energia de ligação de impurezas e excitons [55, 56] e transições ópticas entre bandas [55, 57, 58] podem ser fortemente modificadas por um campo intenso de radiação de alta frequência, devido à distorção do perfil do potencial induzido pela interação entre o CLP e os materiais semicondutores. A modificação da energia potencial leva a uma redistribuição espacial da carga [59, 60]. É lançada luz para sintonizar opticamente a interação de troca $p - d$ entre os spins do buraco e o manganês em materiais SMD, que é determinada pela probabilidade do buraco estar na posição Mn. Muitos esquemas de manipulação de um único spin em heteroestruturas SMD, tais como o controle elétrico e óptico de um spin individual em GaAs, InAs e pontos quânticos de CdTe tem sido demonstrado recentemente [28, 40, 45]. O sucesso da manipulação de spin individuais se deu graças à realização do controle elétrico e/ou óptico do confinamento quântico, o número de portadores e estado da carga em QDs, que permite projetar as funções de onda do buraco e, conseqüentemente, ajustar a interação de troca $p - d$ [28, 33, 40, 45]. Por exemplo, pode-se adicionar elétrons um por um nos QDs apenas ajustando a voltagem dos QDs. Além disso, pode-se também alterar a carga (positiva/negativa) e o estado do spin (“up”/“down”) dos QDs por excitação óptica utilizando um laser de onda contínua [28]. Entretanto, para nosso conhecimento, o controle óptico de spin individual em “bulk” de materiais SMD é ainda bastante inexplorada devido às dificuldades no ajuste das funções de onda do buraco [45]. Isso motivou-nos a desenvolver uma teoria para resolver este problema.

Nesta parte deste trabalho, desenvolvemos um método abrangente sobre o

controle óptico da interação de troca $p-d$ entre spins de buracos em GaAs dopado com manganês Mn^{2+} , irradiados com CLP, monocromático, linearmente polarizado e em condição de não-ressonância [61]. A interação de troca $p-d$ produz a formação de pólaron magnético. Por outro lado, o CLP induz um potencial de Coulomb acendedor *revestido*, que transforma o problema de um único centro em um outro com dois centros *virtuais* de carga positiva, semelhante ao íon molecular de hidrogênio (H_2^+). A dicotomia das funções de onda do buraco, que influencia a interação de troca $p-d$, bem como a energia de ligação do pólaron magnético, depende fortemente a intensidade do laser. O aumento da intensidade do laser reduz a energia de ligação magnética do pólaron. Com uma maior intensidade de excitação, o pólaron magnético pode ser completamente dissolvido.

3.2 Interação de troca de $p-d$ em GaAs dopado com um único manganês.

O átomo de manganês tem uma configuração atômica de $[Ar]3d^54s^2$. Quando introduzimos um semicondutor III-V como GaAs, ele provavelmente irá substituir os átomos de Ga na rede [62]. Por exemplo, colocando GaAs no lugar de Ga os dois orbitais $4s$ mudam para orbitais sp^3 para participarem nas ligações semelhante a diamantes. Desde que o Mn tem apenas dois elétrons no orbital $4s$ e o átomo de As contribui com cinco elétrons a essas ligações, um elétron fica faltando. Daí a configuração eletrônica do átomo de Mn se transforma em $3d^5 + \text{buraco}$ [62]. Elétrons das ligações vizinhas podem preencher esse buraco, o que causa um deslocamento do buraco da impureza. Então, a falta de uma carga positiva no núcleo Mn resulta em uma carga negativa na vizinhança do átomo de Mn em relação ao fundo. O potencial de interação entre o manganês e o buraco pode ser modelada por uma função envelope aproximando o potencial de Coulomb como um potencial receptor. O buraco receptor tem uma degenerescência quádrupla herdada da banda de va-

lência do topo. Devido a forte interação spin-órbita, é conveniente tratar o buraco aceitador como um objeto de spin ($s = 3/2$) acoplado ao spin de Mn ($M = 5/2$) via interação de troca $p-d$, que depende fortemente da função de onda de um buraco ligado a um receptor individual de Mn em GaAs [42]. O Hamiltoniano complexo formado pelo buraco-Mn pode ser descrito por

$$H_c = H_a - J_{p-d} \sum_I \vec{s} \cdot \vec{M}_I \delta(\vec{r} - \vec{R}_I); \quad (3.1)$$

onde J_{p-d} é a constante de acoplamento de troca $p-d$, \vec{r} é a posição do buraco, \vec{M}_I e \vec{R}_I são os spins e a posição do íon Mn, respectivamente. O primeiro termo de H_c é o hamiltoniano nanomagnético aceitador usual em GaAs, composto da energia cinética do buraco e o termo de interação de Coulomb, ou seja,

$$H_a = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) \quad (3.2)$$

onde a interação de Coulomb entre aceitador Mn e o buraco ligado é descrito por $V(\vec{r}) = -e^2/\epsilon_0|\vec{r}|$, ϵ_0 é constante dielétrica estática do GaAs, m^* e e são a massa efetiva e a carga do buraco, respectivamente. O segundo termo de H_c é o termo de interação de troca $p-d$ no Hamiltoniano em que a soma é sobre todas as interações de troca individuais entre um buraco ligado e os spins do íon Mn. Em particular, um GaAs dopado com um único Mn, o termo de interação de troca $p-d$ que leva à formação de pólaron magnético pode ser descrito aproximadamente por

$$H_{p-d} = -J_{p-d} \vec{s} \cdot \vec{M} |\psi(0)|^2, \quad (3.3)$$

onde $\psi(0)$ é a função de onda do buraco na origem das coordenadas. Para uma notação compacta, assumimos $J_{eff} = J_{p-d} |\psi(0)|^2$ que é denominada como a força de interação de troca $p-d$ efetiva proporcional à probabilidade do buraco está na posição de Mn. Uma vez que o termo de interação de troca $p-d$ é muito menor do que o termo de interação de Coulomb, sua influência sobre a função de onda no buraco é desprezível. Então $\psi(\vec{r})$ é como a função do átomo de hidrogênio e $J_{eff} = J_{p-d}/(4\pi^2)$. Portanto, a energia E_c do complexo-buraco Mn é dada por

$E_c = E_0 - J_{eff}\vec{s} \cdot \vec{M}$, onde E_0 denota a energia do estado fundamental do receptor magnético. A interação de troca $p-d$ acopla os estados de momento angular de spin de \vec{M} e \vec{s} para dar os pares de estados com spin total \vec{J} com um intervalo de números quânticos de spin total $J = 1, 2, 3$, e 4 . Devido a esta troca de acoplamento $p-d$, seus spins são correlacionados e eles não são bons números quânticos. No entanto, H_c , M^2, s^2 , J^2 e J_z formam um conjunto completo de operadores comutantes. Por isso os níveis de energia dos pólarons ficam $E_c = E_0 + 25J_{eff}/4 - J(J+1)J_{eff}/2$. Os dois primeiros termos em E_c deslocam a posição dos níveis de energia de sua posição não perturbada, enquanto o último termo se divide o nível não perturbado em um conjunto de subníveis caracterizados por diferentes valores de J com degenerescência $2J+1$. A separação causada pela interação de troca ΔE_{ex} entre os níveis consecutivos muda de acordo com a seguinte relação, $\Delta E_{ex} = (J+1)J_{eff}$. Nota-se que ΔE_{ex} aumenta com o aumento do valor de J com $\Delta E_{ex} = 2, 3$ e $4J_{eff}$, respectivamente. Para um acoplamento antiferromagnético, o J_{eff} é negativo de modo que o estado para $J = 1$ é o estado fundamental. Assim, enquanto o complexo-buraco Mn (pólaron magnético) não é distorcida pelas perturbações que acopla diferentes multiplicidade de J e para temperaturas baixas o suficiente, então é uma boa aproximação supor este como sendo um objeto composto com spin total $J = 1$.

3.3 Íon molecular virtual H_2^+ criado por um campo de laser intenso.

Vamos agora prosseguir com o problema do GaAs dopado com um único manganês e irradiado por uma luz não ressonante monocromática e linearmente polarizada. Para ilustrar a dicotomia das funções de onda do buraco induzida pelo laser, vamos primeiro remover o termo de interação de troca $p-d$ a partir do Hamiltoniano do complexo-buraco Mn. Sob a radiação do laser, os efeitos do campo eletromagnético (EM) sobre a energia cinética do buraco deve ser levado em conta.

Nós lidamos com isso de uma maneira semiclássica, ou seja, combinando uma descrição quântica do movimento do buraco com uma descrição clássica para o campo de radiação. Em seguida, o resultado da equação de Schrödinger dependente do tempo fica

$$\left[\frac{(\vec{p} + e\vec{A})^2}{2m^*} + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t}, \quad (3.4)$$

onde \vec{A} é o potencial vetor de EM e $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$. Esta equação de Schrödinger, em geral, não possui solução analítica. Então podemos resolvê-la numericamente, ou com auxílio de teoria de perturbação ou por métodos não perturbativos. Entre esses métodos, a integração numérica direta em passos de tempo é uma tarefa árdua computacionalmente para átomos reais, e a teoria da perturbação não é aplicável no estudo de laser de intensidade alta em que estamos interessados. Por isso, começamos com abordagem não perturbativa escolhendo um campo de laser com um comprimento de onda grande o suficiente de modo que o campo de radiação pode ser descrita pela aproximação não-relativística de dipolo em uma região fisicamente importante do espaço. Dentro desta aproximação, $\vec{A}(\vec{r}, t) \approx \vec{A}(t)$, o que nos permite fazer uso da transformação de translação unitária U de Kramers-Henneberger (KH) dada por

$$U = \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(\frac{e}{m^*} \right) \int \vec{A}(t) \cdot \vec{p} dt + \frac{e^2}{2m^*} \int |\vec{A}(t)|^2 dt \right]. \quad (3.5)$$

Obviamente, este operador pode ser decomposto em operador de translação U_1 e operador U_2 que produz uma transformação de calibre, ou seja, $U = U_1 U_2$, onde $U_1 = \exp \left[-(i/\hbar)(e/m^*) \int \vec{A}(t) \cdot \vec{p} dt \right]$ e $U_2 = \exp \left[-(i/\hbar)(e^2/2m^*) \int |\vec{A}(t)|^2 dt \right]$. Sob essa transformação unitária, ou seja, $\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = U^\dagger \psi(\vec{r}, t)$ e $\tilde{H} = U^\dagger H U$, a equação 3.4 torna-se

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V[\vec{r} + \vec{\alpha}(t)] \right\} \tilde{\psi}(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \tilde{\psi}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.6)$$

onde

$$\vec{\alpha}(t) = \frac{e}{m^*} \int^t \vec{A}(t') dt'. \quad (3.7)$$

Nota-se que U transfere a dependência temporal do termo da energia cinética para o termo do potencial no Hamiltoniano. $\vec{\alpha}(t)$ na 3.7 corresponde ao deslocamento clássico do buraco a partir do seu centro de oscilação, ao longo da direção de polarização do laser \vec{e}_z .

A seguir vamos supor que o nosso CLP é um campo de radiação linearmente polarizada e monocromática. O potencial vetor pode então ser escrito como $\vec{A}(t) = A_0 \cos(\omega t) \vec{e}_z$, onde ω é a frequência angular da luz, e A_0 é a amplitude do potencial vetor. Substituindo este potencial vetor na equação 3.7, encontra-se a dependência temporal de $\vec{\alpha}$ da seguinte forma

$$\vec{\alpha}(t) = \alpha_0 \sin(\omega t) \vec{e}_z, \quad (3.8)$$

onde o parâmetro do laser revestido $\alpha_0 = (I^{1/2}/\omega^2)(e/m^*)\sqrt{8\pi}$, pode ser visto como a amplitude de excursão do buraco no seu movimento agitado no campo do laser. É interessante notar que α_0 depende tanto da intensidade (I) como da frequência (ω) do laser por exemplo, aumentando a intensidade do laser aumenta o movimento de agitação. Pode-se notar também que 3.6 é uma equação diferencial parcial linear com dependência temporal e com potencial oscilador periodicamente devido à periodicidade do potencial vetor. Por isso, é conveniente resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo estendendo o método Floquet [63] desenvolvido originalmente para equações diferenciais ordinárias lineares com coeficientes periódicos na busca de uma solução da série. Essencialmente, impomos que a função de onda $\tilde{\psi}(\vec{r}, t)$ pode ser escrita como $\tilde{\psi}(\vec{r}, t) = \phi(\vec{r}, t) \exp(-iE_{KH}t/\hbar)$, onde E_{KH} é uma quase energia e $\phi(\vec{r}, t)$ é uma função periódica não conhecida (com um período igual a $2\pi/\omega$). Então expandimos tanto $\phi(\vec{r}, t)$ e $V[\vec{r} + \vec{\alpha}(t)]$ em série de Fourier, assumindo $\theta = \omega t$, ou seja:

$$\phi(\vec{r}, t) = \sum_n \phi_n(\vec{r}) e^{-in\theta} \quad (3.9)$$

$$V[\vec{r} + \vec{\alpha}(t)] = \sum_m V_m(\alpha_0, \vec{r}) e^{-im\theta}, \quad (3.10)$$

onde

$$V_m(\alpha_0, \vec{r}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{im\theta} V[\vec{r} + \vec{\alpha}(\theta/\omega)] d\theta \quad (3.11)$$

são os coeficientes de Fourier para a energia potencial. Nota-se que todos os efeitos do laser no complexo buraco-Mn estão embutidos em $V_m(\alpha_0, \vec{r})$ através de α_0 . Ao inserir essas duas expansões em 3.6, temos um sistema infinito de equações diferenciais acopladas independentes do tempo no espaço de coordenadas para as componentes de Floquet $\phi(\vec{r}, t)$, dadas por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V_0 - (E_{KH} + n\hbar\omega) \right] \phi_n = - \sum_{m \neq n} V_{n-m} \phi_m, \quad (3.12)$$

onde $V_0 \equiv V_0(\alpha_0, \vec{r})$. Em princípio, esse problema pode ser resolvido usando um esquema de iteração formal baseado em operadores de Green [64]. Do ponto de vista computacional, isto torna uma tarefa inviável pois não se alcança a convergência de interação para frequências finitas do laser [65]. Isso pode ser entendido da seguinte maneira: para um determinado α_0 , se uma frequência de laser é alta o suficiente para a condição $\omega \gg |E_0(\alpha_0)|/\hbar$, então o esquema de iteração converge somente em um sentido pragmático, devido aos termos adicionados nas expressões em cada iteração torna-se cada vez menor. Aqui $E_0(\alpha_0)$ denota o autovalor de menor energia para o sistema hidrogeniônico no campo de laser que é caracterizado pelo valor de α_0 . Assim, trabalhar com iterações de ordem superiores neste esquema é uma tarefa árdua. Isso nos estimula a procurar outras alternativas para resolver este problema. Entre eles, a aproximação de ordem mais baixa, ou seja, manter apenas $n = 0$ no termo da equação 3.12, que é uma boa aproximação no regime de alta frequência, e foi adotada neste trabalho. A análise é facilitada se reescrevermos a equação 3.12 como

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V_0(\alpha_0, \vec{r}) - E_{KH} \right] \phi_0 =$$

$$- \sum_{m=1}^{\infty} (V_m \phi_{-m} + V_{-m} \phi_m). \quad (3.13)$$

Uma vez que no regime de alta frequência todos os $V_m (m \neq 0) \equiv V_m(\alpha_0, \vec{r})$ desaparecem, então 3.13 reduz-se a uma única equação diferencial, dada por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V_0(\alpha_0, \vec{r}) \right] \phi_0 = E_{KH} \phi_0. \quad (3.14)$$

Por outro lado, definindo $n = 0$ na equação 3.11, a expressão da integral $V_0(\alpha_0, \vec{r})$ é simplificado em

$$V_0(\alpha_0, \vec{r}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} V(\vec{r} + \alpha_0 \vec{e}_z \sin(\theta)) d\theta, \quad (3.15)$$

que revela um significado simples e intuitivo para o potencial revestido: no regime de alta frequência o buraco não é capaz de “perceber” imediatamente o potencial de oscilação $V[\vec{r} + \alpha(t)]$, mas apenas a sua média de tempo $V_0(\alpha_0, \vec{r})$. Depois de fazer a transformação de variável $\beta = \sin(\theta)$, o potencial revestido torna-se

$$V_0(\alpha_0, \vec{r}) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^{+1} V(\vec{r} + \alpha_0 \beta \vec{e}_z) \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (3.16)$$

Isto é natural, já que as rápidas oscilações da força do centro atrativo são “vistos” pelo buraco como um acúmulo de carga negativa em volta dos pontos de retorno $|\pm \vec{\alpha}(t)|$, quais são os pontos finais do segmento. Nota-se que $V_0(\alpha_0, \vec{r})$ possui uma simetria esférica para $\alpha_0 = 0$, ou seja, um potencial de um centro fixo na origem, ao mesmo tempo que apresenta uma simetria axial em torno da direção de polarização para $\alpha_0 > 0$. Ao escrever a integral na equação 3.16 de -1 a 1 como a soma de uma integral de -1 a 0 e a outra de 0 a 1, depois de alguma álgebra, o potencial revestido do laser torna-se

$$V_0(\alpha_0, \vec{r}) = \frac{1}{\pi} \int_0^1 [V(\vec{r} + \alpha_0 \beta \vec{e}_z) + V(\vec{r} - \alpha_0 \beta \vec{e}_z)] \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (3.17)$$

onde $V(\vec{r} \pm \alpha_0 \beta \vec{e}_z) = -e^2/\epsilon_0 |\vec{r} \pm \alpha_0 \beta \vec{e}_z|$. Como $V[\vec{r} + \vec{\alpha}(t)]$ é real então podemos fazer $V_0(\alpha_0, \vec{r})$. Desta forma os autovalores E_{KH} da equação 3.14 também são reais, o que indica que no limite de alta frequência os autoestados do sistema hidrogenóide são realmente estacionários. Se a aproximação Born-Oppenheimer for assumida, a noção clássica de que uma partícula carregada, com um movimento estremeado por um campo de laser linearmente polarizado passa a maior parte do tempo em torno dos pontos de retorno $\pm \alpha_0 \vec{e}_z$ (passando rapidamente pelos pontos intermediários) sugere que, para frequências suficientemente elevadas, o parâmetro β em $V(\vec{r} + \alpha_0 \beta \vec{e}_z) + V(\vec{r} - \alpha_0 \beta \vec{e}_z)$ pode ser aproximado para 1, o que torna essa soma independente de β . Por isso, ele pode ser removido da integral na equação 3.17, produzindo um potencial semelhante ao do íon molecular H_2^+ , como

$$\begin{aligned}
 V_0 \approx & \frac{1}{\pi} [V(\vec{r} + \alpha_0 \vec{e}_z) + \\
 & V(\vec{r} - \alpha_0 \vec{e}_z)] \int_0^1 \frac{d\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}} = \\
 & -\frac{e^2}{2\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\vec{r} + \alpha_0 \vec{e}_z|} + \frac{1}{|\vec{r} - \alpha_0 \vec{e}_z|} \right].
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

A partir da equação 3.18, observa-se que para $\alpha_0=0$ o sistema é um usual complexo buraco-Mn em que a carga positiva é centralizada em torno de um centro receptor negativo, como ilustrado no painel superior da Figura 3.1.

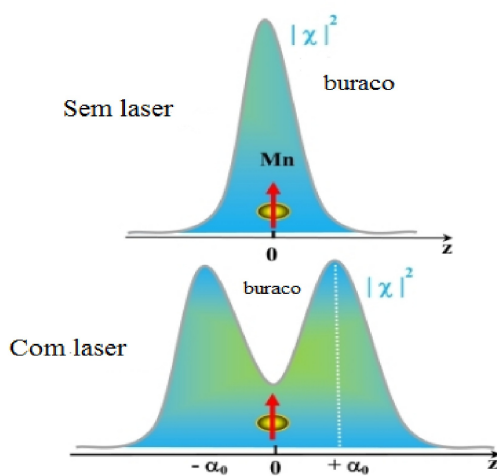


Figura 3.1: Diagrama esquemático para a distribuição de carga do GaAs dopado com um único Mn antes (painel superior) e depois (painel inferior) da aplicação de um campo de laser intenso. A seta vermelha para cima representa o spin do Mn, enquanto a seta amarela para baixo indica a aplicação do laser. O + e - denotam as cargas do buraco e do receptor Mn, respectivamente.

Para um α_0 finito, no entanto, a carga positiva é descentralizada pelo campo de laser. Em seguida, dois buracos carregados positivamente e localizados em $\pm\alpha_0\vec{e}_z$ emergem, como mostrado na painel inferior da Figura 3.1. Por outro lado, já que o potencial revestido é análogo ao potencial de Coulomb da molécula do íon H_2^+ , com exceção de uma interação internuclear de Coulomb nula. Portanto, podemos argumentar também que o CLP cria uma molécula artificial semelhante ao íon molecular H_2^+ em que um buraco positivo move em torno de dois *núcleos* com carga nuclear igual a $-e/2$ e com uma separação internuclear $R = 2\alpha_0$. Embora a molécula artificial é totalmente diferente da molécula H_2^+ real, do ponto de vista do potencial de Coulomb, nós ainda sim podemos chamá-la de molécula tipo ion H_2^+ . A aproximação de ordem mais baixa que é usado neste trabalho é uma boa aproximação desde que as seguintes condições sejam satisfeitas:

- (1) $\omega \gg |E_0(\alpha_0)|/\hbar$, que é a mesma condição discutida anteriormente;
- (2) $\alpha_0^2 \gg 4\hbar/(\mu\omega)$; e
- (3) a condição para a validade da aproximação de dipolo, ou seja, $\omega \ll m^*/\mu \times c/(\gamma a_B^*)$, onde γ é o índice de refração do material hospedeiro. Além disso, a condição não ressonante, ou seja, $\omega < E_g/\hbar$ ($\approx 362THz$ no GaAs) também é necessária, onde E_g é o “*gap*” de semicondutores. Note que o cumprimento das condições de alta frequência, ou seja, a condição (1), faz com que a fração $4\hbar/(\mu\omega)$ assumam apenas pequenos valores; para cálculos com interesses em campos intensos, α_0 é geralmente tão grande que a condição (2), na prática, não impõe qualquer restrição adicional sobre os parâmetros do laser. Portanto, para frequências altas o suficiente para a condição (1) ser cumprida, mas não alta o suficiente para preservar a aproximação de dipolo, todos os coeficientes $V_m(\alpha_0, \vec{r})$ com $m \neq 0$ tornam-se insignificantes em comparação com $V_0(\alpha_0, \vec{r})$, que incorpora então, os efeitos do campo laser.

3.4 Campo de laser intenso e o controle da interação de troca

$p - d$

Segundo a teoria acima, o laser cria um potencial revestido para afetar o movimento orbital do buraco. Por causa da capacidade de alterar propriedades da função de onda do buraco pelo CLP, então espera-se que uma irradiação de laser pode ser utilizada para controlar o grau de liberdade do spin para os dois buracos e do Mn através da mudança de interação de troca $p - d$. O Hamiltoniano correspondente do complexo buraco-Mn na presença do CLP pode ser escrito como

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 + V_0 + H^{ex}. \quad (3.19)$$

Os dois primeiros termos de H constituem um Hamiltoniano efetivo de H_a , em que os efeitos do laser são incorporados. O terceiro termo H^{ex} representa a interação de troca $p - d$ do Hamiltoniano e é dado por

$$H^{ex} = -J_{p-d}\vec{s} \cdot \vec{M}\delta(\vec{r} - \vec{R}). \quad (3.20)$$

O hamiltoniano H mostra que o laser transforma o receptor de Mn em um único sistema que é composto de um centro de carga negativa localizado na origem da coordenadas e dois centros de carga positiva localizados em $\pm\alpha_0\vec{e}_z$. Assim, o laser transforma o *átomo de hidrogênio* como um problema de um íon H_2^+ . Como consequência, os estados eletrônicos do sistema são transformados de orbitais do tipo atômicos para orbitais moleculares. Os autovalores e as autofunções do Hamiltoniano H podem ser obtidos pelo método de diagonalização exata, usando combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), ou seja,

$$\phi_0 = \sum_{i=1}^n c_i\psi_i \quad (3.21)$$

onde as funções ψ_i são os orbitais atômico do átomo de hidrogênio, centrado nos núcleos 1 e 2, e c_i são os coeficientes a serem determinados. Átomos de dois

níveis são componentes essenciais para a compreensão dos processos básicos na física quântica. A sua simplicidade traz a possibilidade de desenvolvimentos analíticos que transmitem interpretações físicas não atingíveis com abordagens mais exatas. Além disso, modelos de dois níveis têm uma precisão quantitativa boa na descrição das interações do laser com a matéria próximos da ressonância de laser com intensidades moderadas, onde a aproximação da onda rotativa é aplicada. Essas considerações nos motivam a adotar o modelo de dois níveis na busca de soluções analíticas para o problema de autovalor do hamiltoniano H .

A seguir, exceto para uma especificação especial, nós utilizamos as unidades atômicas efetivas em que unidade de comprimento é o raio de Bohr efetivo $a_B^* = \epsilon_0 \hbar^2 / (m^* e^2)$ e a unidade de energia é o dobro do Rydberg efetivo $R_H^* = 2R_y^* = e^2 / (\epsilon_0 a_B^*)$, para o GaAs, $a_B^* = 9,87$ nm e $R_H^* = 11,4$ meV. Em seguida, a equação de Schrödinger eletrônica independente do tempo torna-se

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \frac{1}{2}[V(\vec{r}_1) + V(\vec{r}_2)] + H^{ex} \right] \phi_0 = E\phi_0 \quad (3.22)$$

onde $\vec{r}_1 = \vec{r} + \alpha_0 \vec{e}_z$ e $\vec{r}_2 = \vec{r} - \alpha_0 \vec{e}_z$. No modelo de dois níveis, $n = 2$, e as funções ψ_1 e ψ_2 são dadas pelas funções $1s$ do átomo de hidrogênio localizadas em $-\alpha_0 \vec{e}_z$ e $\alpha_0 \vec{e}_z$, respectivamente, ou seja

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_1}, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_2}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Com estas escolhas, as energias e funções de onda do sistema são dadas por

$$E_1 = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}, \quad \phi_{01} = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}} (\psi_1 + \psi_2) \quad \text{caso ligado} \quad (3.24)$$

e

$$E_2 = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}, \quad \phi_{02} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}} (\psi_1 - \psi_2) \quad \text{caso não-ligado} \quad (3.25)$$

onde

$$H_{11} = H_{22} = \int \psi_1^* \hat{H} \psi_1 dV, \quad (3.26)$$

$$H_{12} = H_{21} = \int \psi_1^* \hat{H} \psi_2 dV \quad (3.27)$$

e

$$S_{12} = S_{21} = \int \psi_1^* \psi_2 dV. \quad (3.28)$$

A integral S_{12} é chamada de integral de sobreposição. Para obter as expressões analíticas dos elementos da matriz H_{11} , H_{12} e S_{12} , utilizamos o sistema de coordenadas esferoidais prolatas fazendo a transformação de coordenadas como a seguir,

$$\begin{aligned} x &= a \sinh(\mu) \sin(\nu) \cos(\phi) \\ y &= a \sinh(\mu) \sin(\nu) \sin(\phi) \\ z &= a \cosh(\mu) \cos(\nu). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Para μ constante, e fazendo $a_1 = a \sinh(\mu)$ e $a_2 = a \cosh(\mu)$, estas coordenadas representam um elipsóide de revolução dado pela equação

$$\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_1^2} + \frac{z^2}{a_2^2} = 1. \quad (3.30)$$

Se ν é constante, agora com $a_1 = a \sin(\nu)$ e $a_2 = a \cos(\nu)$, temos um hiperbolóide de duas folhas, como mostra a equação

$$\frac{x^2}{a_1^2} + \frac{y^2}{a_1^2} - \frac{z^2}{a_2^2} = -1.$$

O elemento de volume do sistema de coordenadas esferoidais prolatas é dada por

$$\begin{aligned} dV &= a^3 (\sinh^2(\mu) + \sin^2(\nu)) \sinh(\mu) \sin(\nu) d\mu d\nu d\phi \\ &= a^3 (\sinh^2(\mu) + \sin^2(\nu)) d(\cosh(\mu)) d(\cos(\nu)) d\phi. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Usando as novas variáveis, definidas por

$$\begin{aligned}\xi &= \cosh(\mu), & 1 \leq \xi \leq \infty \\ \eta &= \cos(\nu), & -1 \leq \eta \leq 1\end{aligned}\quad (3.32)$$

podemos escrever o elemento de volume como

$$dV = a^3(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi = \frac{R^3}{8}(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi. \quad (3.33)$$

Para uma elipse, vale a seguinte relação $PF + PF' = 2\cosh(\mu) = 2\alpha_0\xi = R\xi$ onde P representa um ponto na elipse e F e F' os seus focos. Ao identificar PF por r_1 (distância entre os elétrons e o núcleo virtual negativo 1) e PF' por r_2 (distância entre elétron e núcleo virtual negativo 2), temos a seguinte equação

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R}. \quad (3.34)$$

No caso de uma hipérbole, temos a seguinte relação $PF' - PF = 2\cos(\nu) = 2\alpha_0\eta = \eta R$. Neste caso, temos a seguinte expressão

$$\eta = \frac{r_1 - r_2}{R}. \quad (3.35)$$

Combinando as equações 3.34 e 3.35 temos

$$r_1 = \frac{R}{2}(\xi + \eta), \quad r_2 = \frac{R}{2}(\xi - \eta). \quad (3.36)$$

Usando essas novas coordenadas, a integral de sobreposição e os elementos de matriz da hamiltoniana podem ser escritos como:

$$\begin{aligned}S_{12} &= \frac{R^2}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty e^{-R\xi}(\xi^2 - \eta^2)d\xi d\eta d\phi = \\ &= (1 + 2\alpha_0 + \frac{4}{3}\alpha_0^2)e^{-2\alpha_0},\end{aligned}\quad (3.37)$$

$$H_{11} = -\epsilon_{11} + H_{11}^{ex} \quad (3.38)$$

e

$$H_{12} = E_H S_{12} + H_{12}^{ex} \quad (3.39)$$

onde

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} &= \int \psi_1^* \frac{1}{2r_2} \psi_1 dV = \\ \frac{R^2}{8\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \int_1^\infty \frac{e^{-R(\xi+\eta)}}{\xi-\eta} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi &= \\ \frac{1}{4\alpha_0} [1 - (1 + 2\alpha_0)e^{-4\alpha_0}], \end{aligned} \quad (3.40)$$

e

$$\begin{aligned} H_{11}^{ex} = H_{12}^{ex} &= -J_{p-d} \vec{s} \cdot \vec{M} \int \psi_1^* \delta(r_1 - \vec{R}) \psi_1 dV = \\ &= -\frac{1}{\pi} e^{-2\alpha_0} J_{p-d} \vec{s} \cdot \vec{M} \end{aligned} \quad (3.41)$$

Na equação 3.39, E_H representa a energia total do átomo de Hidrogênio. Substituindo os valores encontrados para H_{11} , H_{12} e S_{12} na equação 3.24, encontramos a seguinte expressão para energia do complexo buraco-Mn:

$$E_1 = \frac{1}{2} \left[-1 + \frac{2 - (1 + (2\alpha_0)^{-1})(1 - e^{-4\alpha_0})}{1 + (1 + 2\alpha_0 + \frac{4\alpha_0^2}{3})e^{-2\alpha_0}} \right] - J_{eff} \vec{s} \cdot \vec{M} \quad (3.42)$$

onde $J_{eff} = \frac{1}{\pi} e^{-2\alpha_0} J_{p-d}$.

3.5 Resultados e Discussões

Para compreender profundamente o mecanismo de controle óptico da interação de troca $p-d$, primeiro vamos concentrar a nossa atenção sobre a dependência

da função de onda dicotômica do buraco com relação a α_0 . Para isso, desligamos temporariamente a interação de troca $p-d$, isto é, $J_{p-d} = 0$. Nesse caso, o sistema de GaAs dopado com um único Mn se assemelha a um receptor usual sem spin, onde o centro de carga negativa atrai um buraco, como ilustrado esquematicamente no painel superior da Figura 3.1. Assim, os dois estados mais baixos são os orbitais atômicos do tipo hidrogenóides $1s$ e $2p$ para $\alpha_0 = 0$, como mostram as Figuras 3.2 (a) e (b), respectivamente. Quando o sistema é submetido a ação de um CLP, a situação muda.

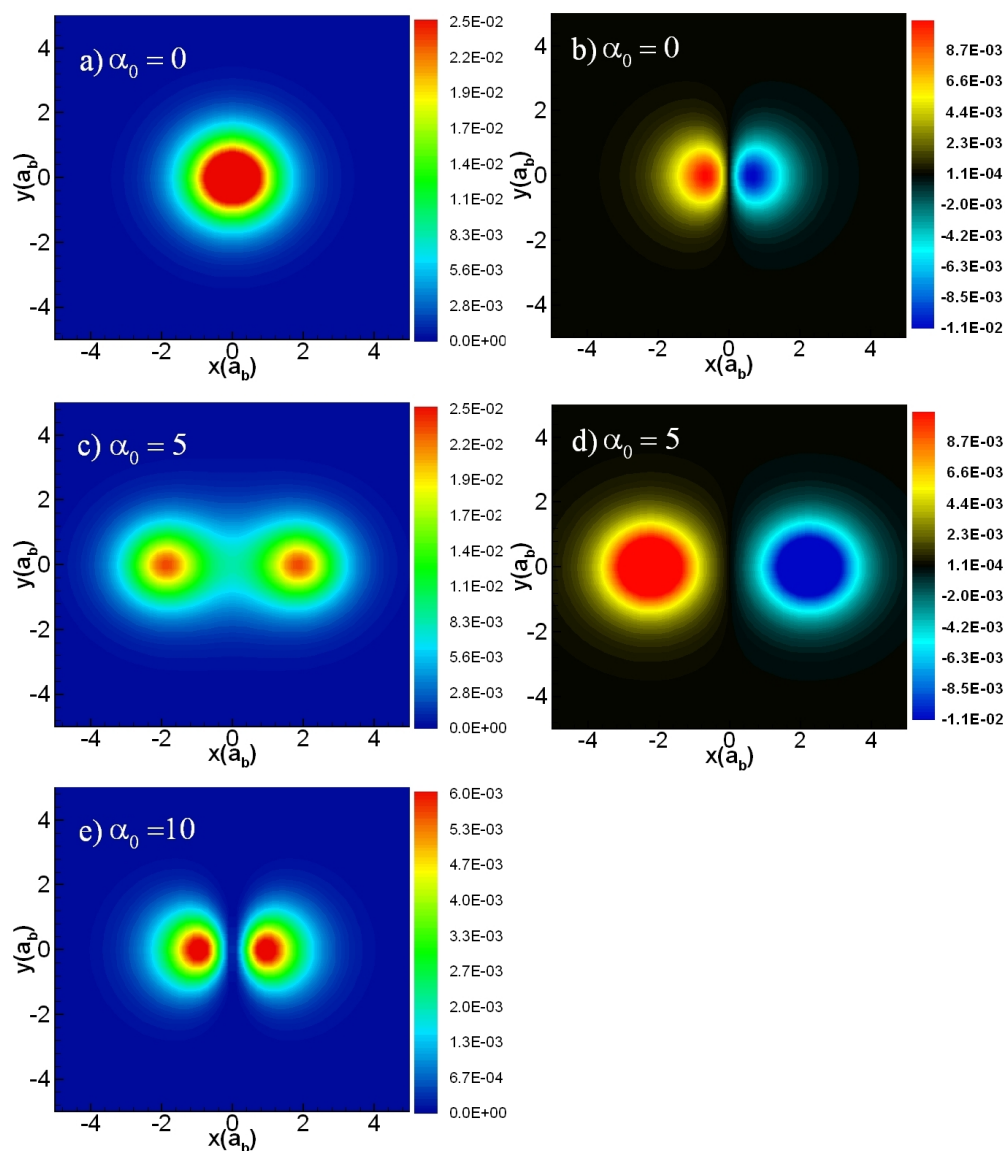


Figura 3.2: Evolução das funções de onda dos orbitais de energia mais baixas como uma função do parâmetro α_0 do laser, para $\alpha_0=0$ (a) e (b), $\alpha_0=5$ (c) e (d), e $\alpha_0=10$ (e), respectivamente.

Por exemplo, no $\alpha_0 = 5$, as funções de onda desses orbitais mais baixos evoluem para orbitais moleculares ligado e não-ligado, como mostrado nas Figuras 3.2 (c) e (d), respectivamente. Esse fenômeno é denominado pelos físicos atômicos

como a dicotomia da função de onda, que é atribuída a *fusão nuclear* de um centro carregado positivamente, como demonstrado esquematicamente na parte inferior da Figura 3.1. O mecanismo subjacente pode ser facilmente entendido a partir da equação 3.18 que mostra que o laser guia a carga positiva do complexo buraco-Mn e se espalha a mesma na origem em $\alpha_0 = 0$ para os dois pontos finais localizados em $\pm\alpha_0\vec{e}_z$ para α_0 finito. Desta forma, o sistema se comporta como uma molécula artificial. No regime de valores maiores para α_0 , tal como $\alpha_0 = 10$, no entanto, os dois centros de carga positiva são separados longe o suficiente que a sobreposição entre as funções de onda ψ_1 e ψ_2 torna-se muito pequena. Portanto a função de onda do buraco aproxima-se assintoticamente a $(1s)\sigma_g$, como pode ser visto na Figura 4.2(e), e o sistema apresenta uma característica atômica novamente.

A Figura 3.3 mostra os dois níveis de energia mais baixo do complexo buraco-Mn (linhas sólidas) na ausência da interação de troca $p - d$, como uma função do parâmetro do laser α_0 . Para fins de comparação, mostramos também, na figura, os dois níveis de energia mais baixos (linhas tracejadas) de um íon molecular real H_2^+ , em função de $\alpha_0 = \frac{R}{2}$, sem a inclusão da repulsão núcleo-núcleo. Devido ao fato da estrutura fina induzida pela interação de troca $p - d$ ter um comportamento de baixa temperatura, então focaremos nossa atenção no estado do orbital fundamental. Há muitos pontos que podem ser discutidos sobre essa figura, mas o primeiro que salientamos é que, para $\alpha_0 = 0$, o primeiro nível converge para o valor $-1/2$ hartree que é a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio, como esperado. O segundo ponto é que, quando $\alpha_0 \rightarrow \infty$, o sistema evolui para o limite dos "átomos" separados. Vale a pena mencionar que a Figura 3.3 não mostra este comportamento assintótico o qual ocorre para as intensidades altas do laser. Agora é interessante traçar o comportamento da energia do estado fundamental entre esses dois limites. Vemos, por exemplo, que o nível mais baixo encontra o menor estado do átomo combinado (caso $\alpha_0 = 0$) e o estado mais baixo dos átomos separados (caso $\alpha_0 \rightarrow \infty$). Entretanto, o segundo estado mais baixo não vai para o estado mais baixo dos átomos separados, mas para o orbital atômico p do átomo combi-

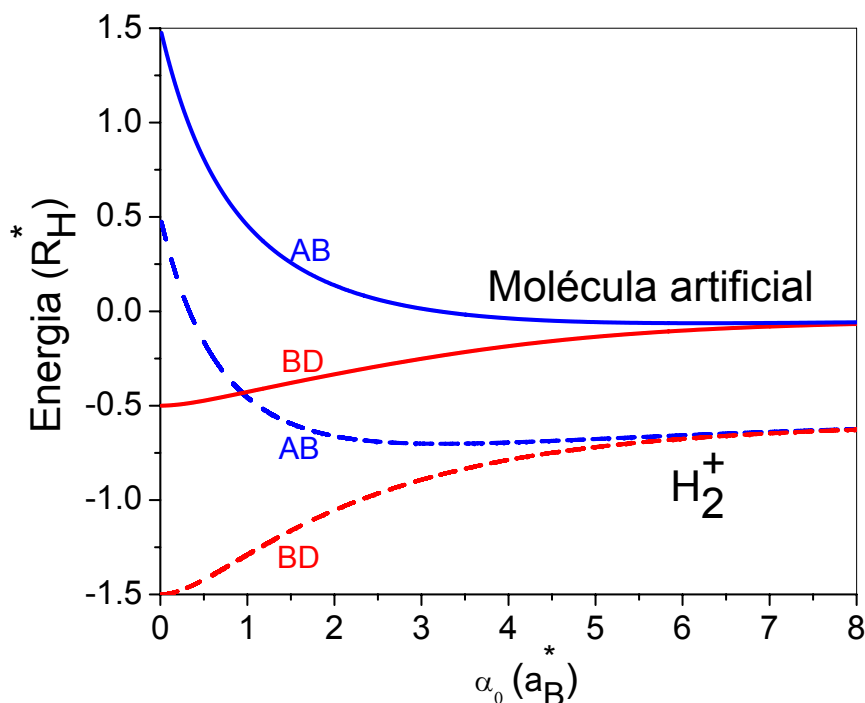


Figura 3.3: Dois níveis de energia mais baixos do complexo buraco-Mn (linhas sólidas) e um íon molécula real de hidrogênio H_2^+ (linhas tracejadas) como uma função do parâmetro α_0 do laser, sem a interação de troca $p-d$. BD e AB denotam estado ligado e anti-ligado, respectivamente.

nado. A física subjacente pode ser entendida em termos da integral de sobreposição S_{12} . Quando α_0 é grande, o potencial revestido pelo laser é forte o suficiente para conduzir o sistema evoluindo-o para átomos separados. Em seguida, os orbitais atômicos não se sobrepõem consideravelmente, e S_{12} torna-se zero. Assim, o estado fundamental torna o estado s -duplamente degenerado. Com a diminuição de α_0 , a quantidade de sobreposição se acumula, o que é uma característica essencial na ligação de *átomos* para formar o íon molecular, e o estado duplamente degenerado em $\alpha_0 \rightarrow \infty$ divide-se em orbitais moleculares ligados e não-ligados. Quando α_0 se aproxima de zero, r_1 e r_2 tornam-se idênticos e S_{12} aproxima-se de um. Então

a molécula artificial torna-se um átomo de hidrogênio real. Conseqüentemente, os orbitais moleculares ligados e não-ligados evoluem para os orbitais atômicos s e p do átomo de hidrogênio. Observa-se também que, apesar de algumas semelhanças entre as curvas de energia de um único Mn dopado com GaAs e o H_2^+ real, eles são distinguíveis. Por exemplo, em $\alpha_0 = 0$, a energia do estado fundamental do complexo buraco-Mn é igual a $-1/2$, em vez de $-3/2$ como no H_2^+ . Essa diferença decorre da carga em cada centro positivo de H_2^+ ser duas vezes maior do que a da molécula artificial. Vale ressaltar que para pequenos valores de α_0 , nossos resultados concordam bem com os valores corretos, mas para valores grande de α_0 eles ficam acima do valor correto. Estamos interessados na interação de troca $p-d$ controlada por laser que ocorre para valores pequenos ou intermediários de α_0 , nosso cálculo de LCAO fornece um resultado confiável neste regime de α_0 . Além disso, não é difícil ir mais longe para alcançar a precisão desejada do cálculo. Por exemplo, pode-se melhorar a precisão, quer através da ampliação do conjunto de base ou fazendo cálculo variacional através da introdução de um parâmetro variacional λ no conjunto base definida como $\psi_i = \sqrt{\lambda^3/\pi} e^{-\lambda r_i}$.

Vamos agora mudar a nossa atenção para os efeitos combinados de CLP e a interação de troca $p-d$ sobre o espectro de energia do complexo buraco-Mn. Na ausência do CLP, o acoplamento de troca H^{ex} entre o spin do buraco e o momento magnético do Mn divide o nível de energia de cada orbital atômico em quatro subníveis identificados por $J = 1, 2, 3$ e 4 , com energias de $21/4, 13/4, 1/4, -15/4 J_{eff}$, respectivamente, como discutido na seção 2. Uma vez que as funções de onda do buraco são fortemente e opticamente sintonizáveis, as separações de troca $p-d$ são afetados também pelo parâmetro de excitação do laser α_0 . A Figura 4.4 mostra os quatro níveis mais baixos de energia de um único Mn dopado com GaAs em função do parâmetro do laser α_0 . A inserção na figura mostra a energia do estado fundamental do complexo buraco-Mn como uma função de α_0 , excluindo a interação de troca. Nota-se que a interação de troca $p-d$ separa o nível de energia do orbital molecular ligado em quatro subníveis. Podemos notar também que no limite da liga-

ção dos átomos ($\alpha_0=0$), uma maior abertura dos subníveis são observados. Quando o α_0 aumenta, a interação de troca $p-d$ torna-se cada vez mais fraca. Portanto o espaçamento desses subníveis reduzem. No limite de átomo separado (α_0 grande), todos os subníveis originados do orbital molecular ligado convergiram para a mesma energia. Isto é uma manifestação direta do ajustamento óptico das funções de onda do buraco, como ilustrado na Figura 4.2.

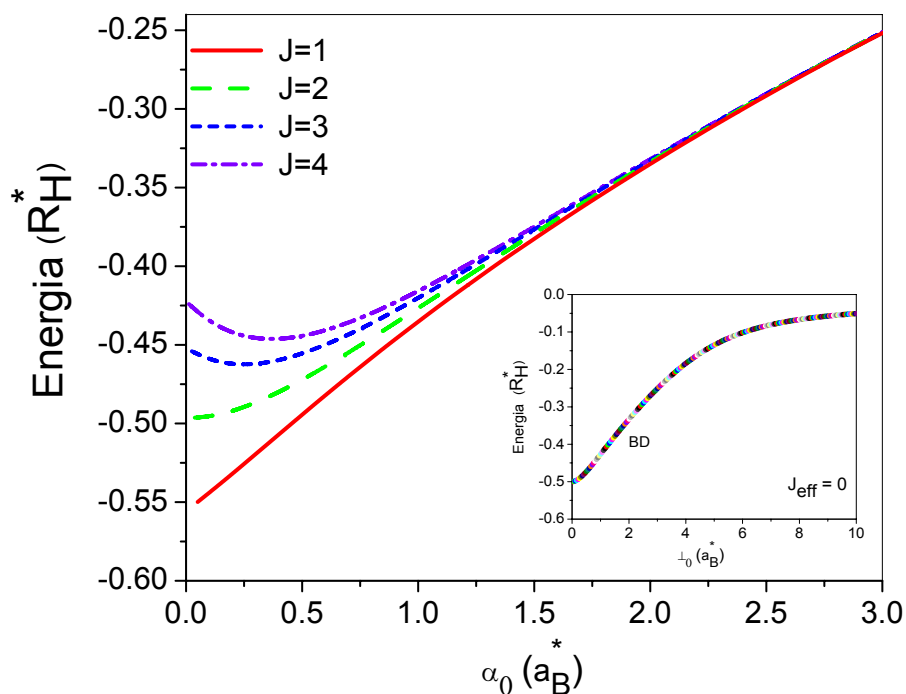


Figura 3.4: Os quatro níveis de energia mais baixos do complexo buraco-Mn como uma função do parâmetro do laser α_0 (BD denota um orbital ligado). A inserção mostra a energia do estado fundamental do íon molecular real H_2^+ como uma função da metade da distância internuclear ($\alpha_0 = R/2$)

A força de interação de troca $p-d$ pode ser medida através da separação de troca ΔE_{ex} e da energia de troca E_{ex} . Eles são definidos pela diferença de energia

entre subníveis adjacentes e $E_{ex} = E_1 - E_{nex}$, respectivamente, onde E_1 e E_{nex} são as energias do orbital molecular ligado na presença e na ausência do termo de interação de troca $p-d$ na equação 3.22. Depois de algumas manipulações algébricas, obtemos a energia de troca $E_{ex} = 25J_{eff}/4 - J(J+1)J_{eff}/2$ e a separação de troca $\Delta E_{ex} = (J+1)|J_{eff}|$, onde J_{eff} é definido na equação 3.42. Nota-se que tanto a energia de troca como a separação de troca podem ser ajustadas pelo parâmetro do laser α_0 . A energia de troca $p-d$ E_{ex} dependente do parâmetro de laser α_0 , do orbital molecular de ligação do complexo buraco-Mn, é mostrado na Figura 3.5. Observe que no regime de α_0 pequeno, existem quatro subníveis correspondentes para $J = 1, 2, 3$ e 4 , respectivamente. A energia de troca depende não apenas de J , mas também do parâmetro do laser α_0 . No limite dos átomos unidos ($\alpha_0=0$), a separação de troca mais forte é observada a qual é atribuída à maior probabilidade do buraco estar na posição do Mn, como mostrado na inserção esquerda da Figura 3.5. Quando α_0 aumenta, a interação de troca $p-d$ torna-se cada vez mais fraca. Consequentemente a separação de troca se reduz. No limite do átomo separado (α_0 grande), as separações são suprimidas devido a probabilidade desprezível de um buraco estar na posição do Mn, como mostrado na inserção à direita da Figura 3.5.

A controbilidade óptica da interação de troca $p-d$ também se manifesta na energia de ligação E_b de um único Mn dopado com GaAs, que é definida por $E_b = E_1 - E_{nb}$, onde E_{nb} refere-se à energia do estado fundamental do Hamiltoniano excluindo tanto o termo de troca $p-d$ quanto o termo de interação de Coulomb. A partir desta definição, vemos que a energia de ligação é composta de duas partes: uma devida a interação de troca $p-d$ a outra surgindo da interação Coulombiana. A Figura 3.6 mostra a energia de ligação E_b do pólaron magnético do complexo buraco-Mn, como uma função do parâmetro do laser α_0 . Observe que a energia de ligação apresenta um comportamento semelhante ao da energia de troca. No entanto, em comparação com o último, intensidade do laser muito alta, ou seja, grande valores de α_0 , é necessário para suprimir a interação de Coulomb de longo alcance.

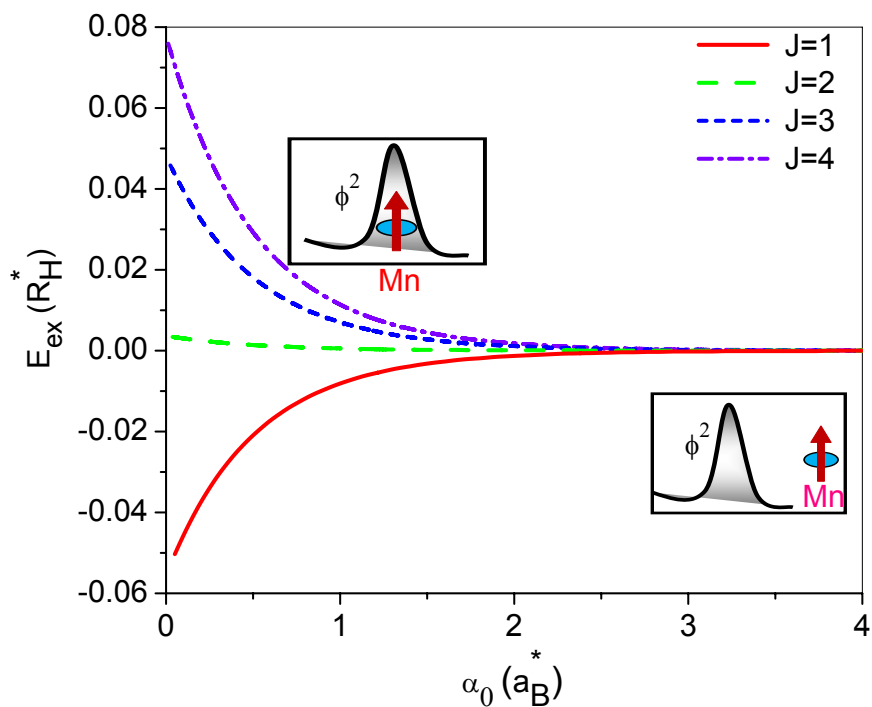


Figura 3.5: Energia de troca $p - d$ E_{ex} do orbital molecular ligado do complexo buraco-Mn definida por $E_{ex} = E_1 - E_{nex}$, como uma função do parâmetro do laser α_0 . E_{nex} denota a energia do orbital molecular ligado na ausência da interação de troca $p - d$. As inserções mostram esquematicamente a função probabilidade do buraco (linhas solidas) e as localizações do aceitador Mn carregado negativamente para $\alpha_0=0$ (à esquerda) e $\alpha_0 \rightarrow \infty$ (à direita).

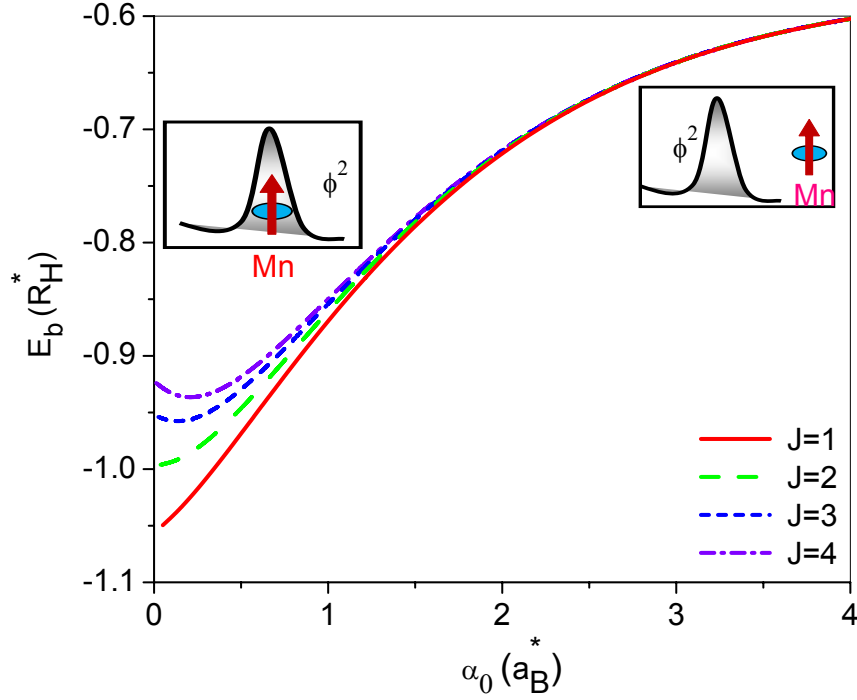


Figura 3.6: Energia de ligação E_b do pólaron magnético do complexo buraco-Mn definido por $E_b = E_1 - E_{nb}$, como uma função do parâmetro do laser α_0 . E_{nb} denota a energia do estado fundamental do complexo buraco-Mn na ausência das interações de troca $p-d$ e Coulomb. As inserções mostram esquematicamente a função de probabilidade (linhas sólidas) e as localizações do aceitador Mn carregado negativamente para $\alpha_0=0$ (à esquerda) e $\alpha_0 \rightarrow \infty$ (à direita).

Finalmente, é importante ressaltar a acessibilidade experimental de nossa teoria. A aproximação que fizemos neste trabalho para GaAs é válido para o α_0 que satisfaz a condição acima que corresponde a intensidade do laser e a amplitude do campo acima de $\approx 360 \text{ kW/cm}^2$ e 31 kW/cm , respectivamente, para a frequência de 1 THz . Nota-se que a atual geração dos CLPs possui uma frequência na faixa de 0,2-10 THz e amplitudes de até 100 kV/cm. Portanto, nosso cálculo é experimentalmente testável.

3.6 Conclusões

Os resultados têm demonstrado que a dicotomia das funções de onda buraco induzida pelo laser abre uma oportunidade para ajustar opticamente a interação de troca $p-d$. O aumento da intensidade do laser reduz a energia de ligação magnética do pólaron. O controle da intensidade do laser é de fundamental importância para ligação magnética do pólaron, uma vez que sua intensidade é aumentada podemos dissolver o pólaron da estrutura.

Capítulo 4

Instabilidade de tunelamento e ionização do pólaron magnético por uma radiação de laser linearmente polarizada

4.1 Introdução

No capítulo anterior, desenvolvemos um modelo simplificado de dois níveis para estudar o efeito de um CLP na interação de troca Mn dopado com GaAs. Este modelo é apropriado, como comentado anteriormente, para descrever o pólaron magnético sob a ação de um CLP com intensidades baixa e intermediária. Para estudar a interação de troca $p-d$ usando CLP em regime de alta intensidade, um novo modelo deve ser adotado. Neste capítulo, mostraremos este novo modelo que é uma extensão do modelo desenvolvido anteriormente.

Com este novo modelo, verificamos que quando a intensidade do laser é aumentada o pólaron magnético sai de um estado estável para outro instável e é, finalmente, destruído. Aumentando ainda mais a intensidade do laser, verificamos

que o aceitador Mn pode também ser ionizado.

Assim que a intensidade CLP aumenta, ambas, a interação de troca do pólaron magnético (MP) e a energia de ligação de aceitador Mn, reduzem devido a dicotomia das funções de onda do buraco, as quais podem induzir uma instabilidade do MP e uma ionização do aceitador Mn. Neste sentido, pode-se esperar que a flexibilidade da condição de excitação óptica e sua intensidade possam ser exploradas para sintonizar as propriedades magnéticas dos DMSs, o que abre um novo caminho para a manipulação de spins individuais. Entretanto, a engenharia óptica de estado do spin livre por um bombardeamento de CLP sob uma condição de excitação óptica não-ressonante continua não explorada. No capítulo anterior propusemos um modelo físico para estudar o efeito do bombardeamento de CLP na interação de troca no GaAs dopado com Mn. Para simplificar este estudo, foi utilizado o método LCAO de dois níveis. Essa aproximação forneceu resultados com uma boa acurácia para campos de laser com intensidades baixa e intermediária. No entanto, esse modelo não produz resultados satisfatórios para campos de laser com alta intensidade. Este fato restringe estudar de forma mais apropriada a interação de troca $p-d$ modulada opticamente, estabilidade do pólaron magnético e energia de ligação do aceitador Mn para um amplo intervalo de intensidades do campo de laser. Para contornar essa restrição, desenvolvemos um método alternativo ao LCAO, onde os orbitais atômicos são modificados variacionalmente. Este novo procedimento é denominado VLCAO [66]. Com este novo procedimento foi possível determinar as propriedades físicas do pólaron magnético com uma boa acurácia para um amplo intervalo de intensidade do laser.

4.2 Modelo teórico

Como comentado anteriormente, no limite de α_0 pequeno nosso primeiro modelo de solução LCAO fornece um comportamento correto das propriedades físicas calculadas, como pode ser observado na Figura 3.3. Apesar disso, ela produz

uma pobre aproximação dos grandes valores de α_0 . Por isso, um método LCAO não-linear variacional permite a obtenção de soluções precisas da equação 3.22. No cálculo variacional, nós utilizamos a seguinte tentativa de orbital molecular normalizado ϕ_0 [67]

$$\phi_0 = \left[\frac{2\pi}{\lambda^3} (1 + S_0) \right]^{-\frac{1}{2}} (e^{-\lambda r_1} + e^{-\lambda r_2}) \quad (4.1)$$

onde $S_0 = e^{-\omega}(1 + \omega + \frac{\omega^2}{3})$, λ é um parâmetro variacional e $\omega = \lambda R$. Depois de alguns cálculos de álgebra semelhantes ao do capítulo anterior, pode-se derivar a energia do estado fundamental do sistema, como:

$$E_1 = \lambda^2 F_1(\omega) + \lambda F_2(\omega) + \lambda^3 F_3(\omega) \tau \quad (4.2)$$

onde $\tau = [J(J + 1) - 25/2]$,

$$F_1(\omega) = \frac{1}{2} \frac{1 + e^{-\omega}(1 + \omega - \omega^2/3)}{1 + e^{-\omega}(1 + \omega + \omega^2/3)}, \quad (4.3)$$

$$F_2(\omega) = -\frac{1 + 2e^{-\omega}(1 + \omega) + (1/\omega) - (1/\omega + 1)e^{-2\omega}}{1 + e^{-\omega}(1 + \omega + \omega^2/3)}, \quad (4.4)$$

e

$$F_3 = -\frac{\lambda^3}{\pi(1 + S)} J_{pd} e^{-\omega}. \quad (4.5)$$

A minimização da energia equação 4.2 em relação ao parâmetro variacional ω , com R constante, leva a seguinte equação quadrática:

$$\lambda^2 \tau \left(3F_3 + \omega \frac{dF_3}{d\omega} \right) + \lambda \left(2F_1 + \omega \frac{dF_1}{d\omega} \right) + \left(F_2 + \omega \frac{dF_2}{d\omega} \right) = 0. \quad (4.6)$$

Logo, os parâmetros λ_1 e λ_2 podem ser determinados por um dado valor de ω , como se segue:

$$\lambda_1 = -\frac{(2F_1 + \omega \frac{dF_1}{d\omega}) + \sqrt{(2F_1 + \omega \frac{dF_1}{d\omega})^2 - 4\tau (3F_3 + \omega \frac{dF_3}{d\omega}) \cdot (F_2 + \omega \frac{dF_2}{d\omega})}}{2\tau (3F_3 + \omega \frac{dF_3}{d\omega})} \quad (4.7)$$

e

$$\lambda_2 = -\frac{(2F_1 + \omega \frac{dF_1}{d\omega}) - \sqrt{(2F_1 + \omega \frac{dF_1}{d\omega})^2 - 4\tau (3F_3 + \omega \frac{dF_3}{d\omega}) \cdot (F_2 + \omega \frac{dF_2}{d\omega})}}{2\tau (3F_3 + \omega \frac{dF_3}{d\omega})}. \quad (4.8)$$

Da equação $R = \omega/\lambda$ pode-se determinar o valor de R para o qual o corresponde ω . Assim, pode-se calcular as funções $F_1(\omega)$, $F_2(\omega)$, $F_3(\omega)$, e suas derivadas que com relação a ω , e assim, λ como uma função de ω e por conseguinte de R . Conhecendo λ , a energia como função de ω e, portando, de R , pode ser obtida a partir da equação 4.2.

4.3 Resultados e Discussões

Como assinalado no capítulo anterior, a simplicidade do método LCAO baseado em um modelo de dois níveis, traz a possibilidade de desenvolvimentos analíticos que unam interpretações físicas não alcançáveis com abordagens mais exatas. Além disso o LCAO prevê comportamentos corretos do espectro de energia de um GaAs dopado com Mn irradiado pelo CLP em um regime de baixa ou intermediária intensidade de laser. Além do que, o LCAO padrão produz uma pobre aproximação no limite de α_0 devido ao número limitado de funções de base usado na construção dos orbitais moleculares. Para ver quantitativamente a confiabilidade e a validade desse modelo, a Figura 4.1 (linha sólida vermelha) mostra os valores ideais do parâmetro variacional λ como uma função de α_0 . Para comparar com os dados bem conhecidos na literatura o modelo de aceitador não-magnético usual é considerado nesta figura, i.e., o termo de interação de troca não é incluído no Hamiltoniano. Note que para o campo de laser igual a zero ($\alpha_0 = 0$), o parâmetro variacional é

igual a 1, além disso para valores pequenos de α_0 os valores ideais do parâmetro variacional é próximo de 1 o que indica que o LCAO simplificado pode prover resultados confiáveis neste regime. Apesar disso, aumentando α_0 , o valor óptico reduz monotonicamente. Isto significa que a precisão do cálculo do modelo de dois níveis torna-se cada vez pior. Como uma referência, a parte superior da Figura 4.1 os valores ideais do parâmetro variacional λ como uma função do parâmetro de laser α_0 para molécula real de H_2^+ .

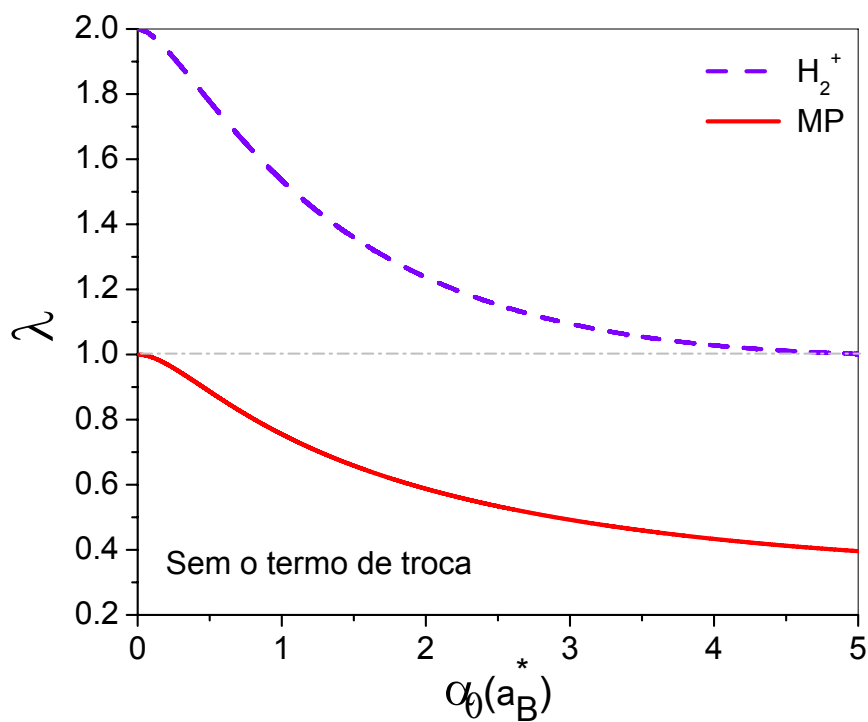


Figura 4.1: Valores ideais do parâmetro variacional λ para o íon molecular de hidrogênio (linha tracejada azul) e o pólaron magnético (linha vermelha sólida) como uma função de α_0 . Para comparação com o parâmetro λ do íon molecular de hidrogênio, o aceitador não magnético é considerado no cálculo. PM e H_2^+ denotam pólaron magnético e o íon de hidrogênio molecular, respectivamente

Note que o parâmetro λ decresce a partir de 2 quando α_0 cresce a partir de zero. Ele atinge o valor de 1 assintoticamente com o incremento de α_0 . Isso implica que a estrutura molecular do H_2^+ pode ser descrita adequadamente pelo modelo LCAO simplificado para distâncias internucleares grandes. Por outro lado ele fornece uma pobre descrição. Assim o λ ideal de interesse nesse trabalho demonstra uma dependência oposta de α_0 para o da molécula real H_2^+ . Este fato pode ser entendido da seguinte forma. Os orbitais moleculares, dentro do modelo LCAO padrão, são construídos com base em dois orbitais atômicos de hidrogênio do tipo 1s. Portanto, para distância internuclear ser igual a zero, ela decai exatamente para o orbital atômico 1s do hidrogênio. Uma situação semelhante acontece para grandes distâncias internucleares. É trivial achar que o potencial de Coulomb revestido aproxima para o átomo de hidrogênio quando a distância internuclear tende a zero. Além disso, isto não se aproxima do potencial Coulomb do átomo de hidrogênio no limite de distâncias internucleares grandes. Diferente do que se sabe, a molécula de H_2^+ é dissolvida em átomos de hidrogênio quando a distância internuclear é muito grande. Entretanto, ela não evolui em um único átomo de hidrogênio quando a distância internuclear é igual a zero. Portanto, o modelo de dois níveis pode ser usado para descrever a resposta do laser com GaAs dopado com Mn no limite de α_0 pequeno e para estudar a molécula H_2^+ real no regime de grande distância internuclear. De agora em diante, exceto para uma especificação explícita, os resultados que serão apresentados abaixo foram obtidos através do cálculo LCAO variacional (VLCAO).

A densidade de carga positiva está concentrada na posição do dopante quando o campo de laser é 0. No entanto, este é separado em dois centros localizados em $z = +\alpha_0$ e $z = -\alpha_0$ por um campo de laser. Isso leva uma diminuição da carga positiva localizada no íon Mn^{2+} para um campo de laser mais intenso maior fica a separação entre os pontos $z = +\alpha_0$ e $z = -\alpha_0$. Então um incremento na intensidade do laser leva para uma redução da carga positiva desta região. Assim, o campo de laser enfraquece a interação de troca $p-d$ e reduz a atração Coulombiana entre buraco-carga e o dopante Mn. Uma maior atração leva a uma menor energia

potencial de Coulomb. Como a energia potencial do buraco no orbital molecular ligado é menor que nos orbitais atômicos separados, uma energia seria necessária para deslocar o buraco de volta para os orbitais do tipo $1s$ dos átomos separados. Entretanto, a energia do orbital ligado do pólaron magnético descrece com o aumento da intensidade do laser. Na Figura 4.2 (a) mostra a mudança induzida pelo campo de laser pulsado na energia do pólaron magnético. Para efeito de comparação, a energia do estado fundamental do íon molecular H_2^+ como uma função da distância intermolecular ($R = 2\alpha_0$) é também plotado na Figura 4.2 (b). Vale a pena lembrar que os dados da Figura 4.2 são obtidos levando em consideração o fato do dopante ser um aceitador não magnético. Como esperado a energia do pólaron magnético cresce a partir da energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio (0.5 hartree) quando a intensidade do laser incrementa a partir de zero. Além do mais o VLCAO fornece soluções acuradas tanto para o pólaron magnético quanto para o H_2^+ . Por exemplo, para o campo do laser igual a zero as energias (-0,5 hartree para o pólaron magnético e -2,0 hartree para o H_2^+) é determinados pelo VLCAO são exatamente os mesmos valores já bem conhecidos. Além disso, como demonstrado na 4.1 o LCAO padrão poderia não produzir resultados acurados para todo intervalo de α_0 em que estamos interessados.

Para entender o controle óptico da interação de troca $p-d$, iremos primeiramente estudar a dependência de α_0 na dicotomia da função de onda do buraco. Visto que a energia de ligação da impureza é grande se comparada com a energia magnética do pólaron, assim o efeito do ordenamento magnético na função de onda do buraco é desprezível. Neste contexto, nós podemos assumir seguramente que $J_{p-d} = 0$. Então, o sistema se simplifica em um usual aceitador sem spin no qual um centro de carga negativa atrai o buraco. Desta forma, para $\alpha_0 = 0$, o estado mais baixo é o orbital atômico hidrogenóide, como mostrado na Figura 4.3 (a).

Quando o sistema é submetido ao CLP, a situação muda. Por exemplo, para $\alpha_0 = 5$, a função de onda evolui para o orbital de ligação, como mostrado na Figura 4.3 (b). Este fenômeno é denominado pelos físicos atômicos como a dicotomia da

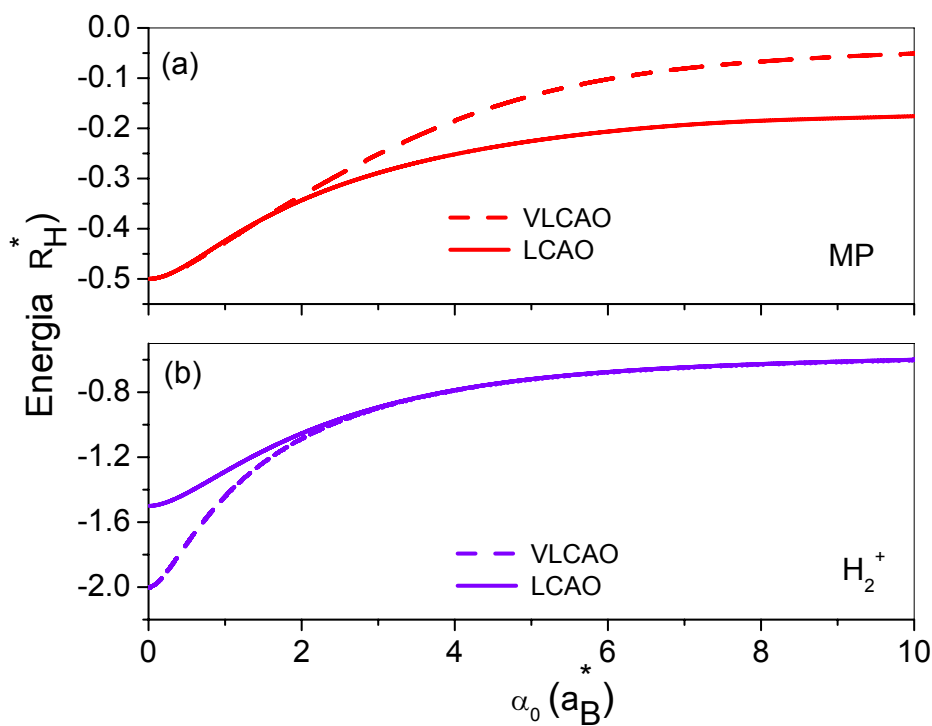


Figura 4.2: Energia de ligação do orbital molecular do pólaron magnético (a) e o íon molecular de hidrogênio (b), calculado pelo VLCAO (linhas tracejadas) e o LCAO padrão (linhas sólidas), em função do parâmetro do laser α_0 . PM e H_2^+ denotam pólaron magnético e íon de hidrogênio molecular, respectivamente. Como mostrado, o aceitador não magnético é também considerado no cálculo. LCAO e VLCAO denotam a combinação padrão e uma combinação variacional linear de orbitais atômicos, respectivamente.

função de onda, a qual é atribuída à fusão nuclear de um núcleo de carga positiva. O mecanismo subjacente pode ser facilmente compreendido pela equação 3.18 que mostra que o CLP espalha as cargas positivas da origem da coordenada $\alpha_0 = 0$ para dois pontos finais localizados em $\pm\alpha_0\vec{e}_z$ para α_0 finito. Logo, o sistema se comporta como uma molécula artificial. No regime de α_0 grande, como $\alpha_0 = 10$, os dois núcleos positivos estão tão separados que a sobreposição entre as funções de onda ψ_1 e ψ_2 se torna infinitamente pequena. Então as funções de onda do buraco aproximam assintoticamente para $(1s) \sigma_g$, como visto na Figura 4.3 (c), e o sistema passa a apresentar uma característica atômica novamente.

Na ausência do CLP, o acoplamento de troca H^{ex} entre o spin do buraco e o momento magnético do Mn separa o nível de energia de cada orbital atômico em quatro subníveis identificados por $J = 1, 2, 3$ e 4 , com energias de $21/4$, $13/4$, $1/4$ e $-15/4J_{eff}$, respectivamente. Visto que as funções de onda do buraco são opticamente espalhadas pelo bombeamento de CLP como mostrado na Figura 4.3, enquanto a posição do íon Mn^{2+} sempre permanece na origem das coordenadas, pode-se esperar que tanto a interação de troca de $p-d$ como a de Coulomb sejam opticamente sintonizáveis. Conseqüentemente, a estabilidade do pólaron magnético assim como a energia de ligação do aceitador-Mn que mantém o buraco e o dopante juntos pode também ser controlada pelo CLP. Para estudar quantitativamente a instabilidade do pólaron magnético e da energia de ligação do aceitador-Mn, introduzimos quatro quantidades físicas, ou seja, energia total E_T , energia de troca E_{ex} , energia de ligação E_c devido somente a interação de Coulomb e energia de ligação E_b que é originada da combinação dos potenciais de Coulomb e de troca. Elas são definidas por $E_{ex} = E_T - E_{kc}$, $E_c = E_T - E_{kex}$, $E_b = E_T - E_k$, onde E_T é obtida através do autovalor da equação 3.22, enquanto E_k , E_{kc} e E_{kex} são obtidos diagonalizando as hamiltonianas do sistema que contém somente o termo cinético, os termos de interação de Coulomb e cinética e os termos cinético e de troca, respectivamente. Assim, eles são usados para medir a força da interação de troca $p-d$ da interação de Coulomb e das interações combinada de troca e Coulomb, respectivamente. Além

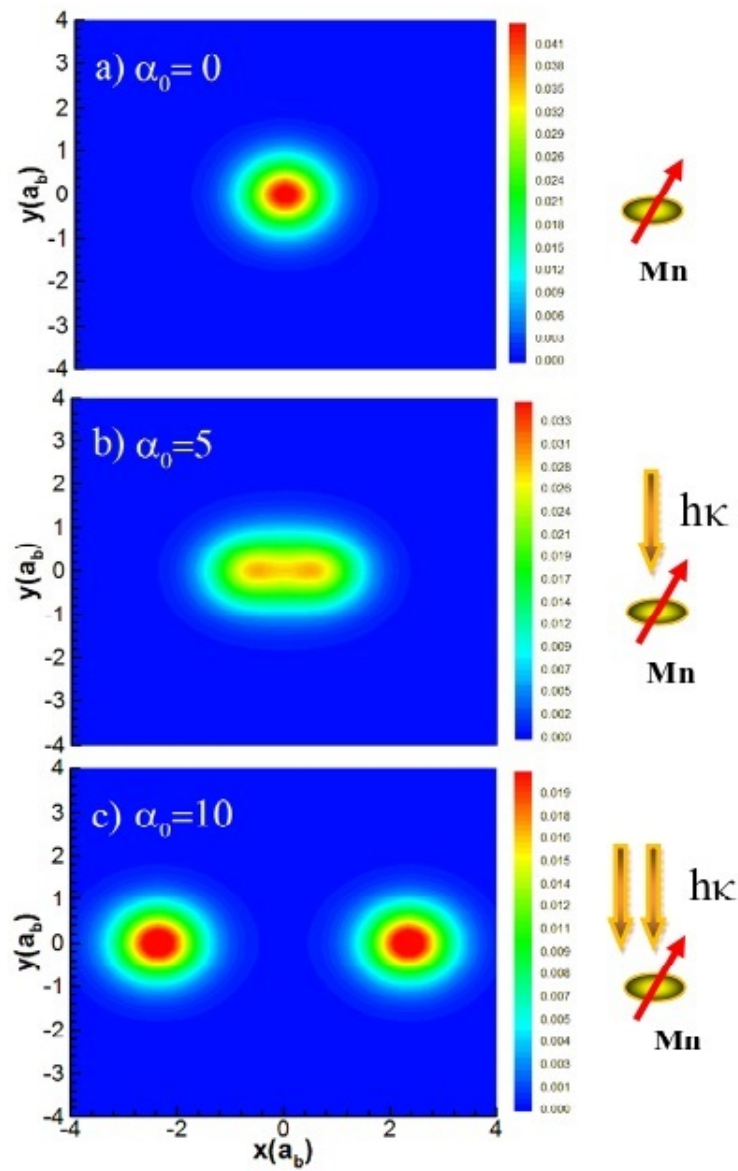


Figura 4.3: Curvas de contorno das funções de onda do buraco no estado fundamental do GaAs dopado com manganês como uma função do parâmetro $\alpha_0=0$ (a), $\alpha_0=5$ (b) e $\alpha_0=10$ (c), respectivamente.

disso, exceto para a energia de troca E_{ex} a interação de troca $p-d$ manifesta também na própria separação de troca ΔE_{ex} , que é definida pela diferença de energia entre os subníveis adjacentes. A Figura 4.4 mostra o E_T (a), E_{ex} (b), E_c (c) e E_b do orbital molecular ligado do pólaron magnético como uma função do parâmetro do laser α_0 . Nota-se que existem quatro ramos de energia para baixos valores de α_0 . Com um aumento da intensidade do laser, as energias totais diminuem, e elas são saturadas rapidamente em um único nível de energia. Notamos também que tanto a energia de troca como a separação de troca podem ser sintonizadas pelo parâmetro de laser α_0 . No limite dos átomos unidos ($\alpha_0=0$), por exemplo, a maior energia de troca é observada, o que é atribuído à maior probabilidade do buraco estar na posição de Mn. Quando α_0 aumenta, a interação de troca $p-d$ se torna cada vez mais fraca, por isso há uma redução da separação de troca. No limite do átomo separado (α_0 grande) as separações são suprimidas devido ao desaparecimento da probabilidade do buraco estar na posição Mn (O pólaron magnético desaparece). Por outro lado, a interação de Coulomb influencia a energia de ligação do aceitador. A dependência da interação de Coulomb sintonizada opticamente na energia de ligação E_{cb} é mostrada na Figura 4.4(c). Note que um aumento da intensidade de CLP leva a diminuição da energia de ligação devido a uma difusão da distribuição da densidade de carga do buraco. No limite de forte intensidade do CLP, o aceitador é dissolvido. A sintonidade óptica é também manifestada na energia de ligação total E_b . Através desta definição, vemos que a energia de ligação conta para a contribuição de dois termos distintos: Um devido a interação de troca $p-d$ e o outro resulta da interação de Coulomb. A Figura 4.4 (d) mostra a energia de ligação E_b do pólaron magnético do buraco-Mn, como uma função do parâmetro de laser α_0 . Note que a energia de ligação apresenta um comportamento similar com a energia de troca. Além disso, em comparação com a última, uma intensidade de laser muito alta (maior α_0), é necessária para suprimir a interação de Coulomb de longo alcance.

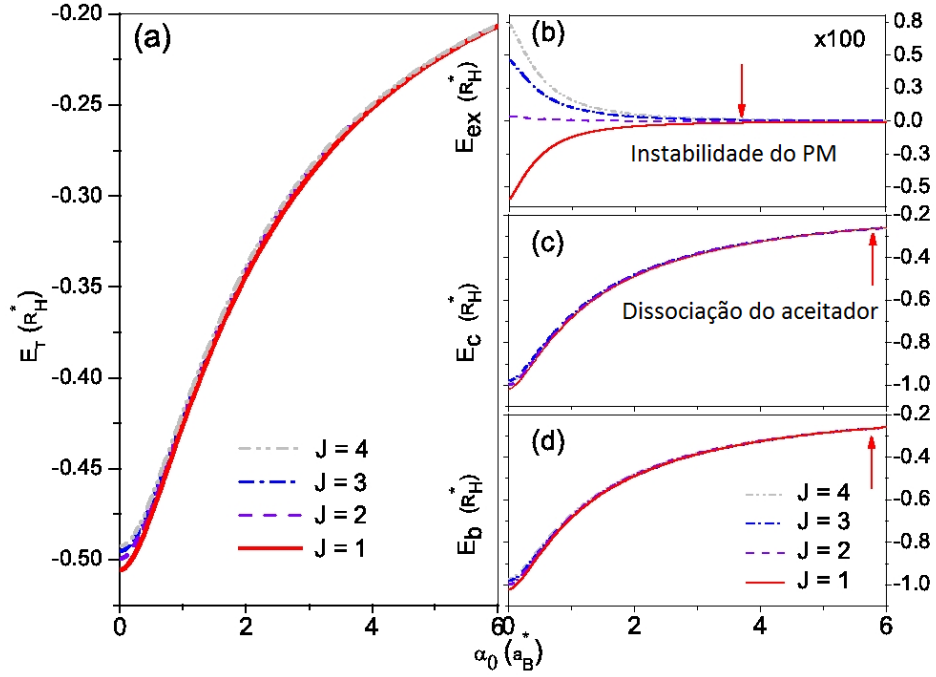


Figura 4.4: Energia total E_T , (a) energia de troca E_{ex} , (b) energia de ligação E_{cb} devido ao potencial de Coulomb sozinho (c) e energia de ligação E_b devido a ambos os potenciais de Coulomb e de troca (d) o pólaron magnético como uma função do parâmetro do laser α_0 onde $E_{ex} = E_T - E_{nex}$, $E_{cb} = E_1 - E_c$, $E_b = E_1 - E_{nb}$, E_1 é a energia do pólaron magnético obtida resolvendo a equação 3.22, E_{nex} , E_c e E_{nb} denotam as energias do estado fundamental do pólaron magnético na ausência de troca, de Coulomb e de ambos os termos da interação de troca e de Coulomb na Hamiltoniana, respectivamente.

4.4 Conclusões

Na ausência do campo de laser intenso, o pólaron magnético é formado por quatro bem separados estados de spin. A dicotomia das funções de onda do buraco, induzidas pelo potencial de Coulomb revestido pelo laser depende fortemente da intensidade do laser. Quando ela aumenta, a dicotomia se torna cada vez mais forte, o que leva à redução da energia magnética do um pólaron magnético e da energia de ligação do aceitador Mn. Com um maior aumento da intensidade do laser o pólaron magnético e o aceitador Mn são suprimidos sucessivamente. Isto é completamente controverso com as propriedades magnéticas dos semicondutores magnéticos diluídos sob uma excitação ressonante óptica.

Capítulo 5

Formas alternativas para o cálculo da correlação eletrônica

5.1 Introdução

Para estendermos o estudo que realizamos considerando pontos quânticos verticais, temos que acrescentar na nossa hamiltoniana o termo que descreve a correlação eletrônica (elétron-elétron, elétron-buraco e buraco-buraco). No entanto, este termo em geral não é fácil de ser resolvido e o mesmo é considerado o “gargalo” do cálculo de estrutura eletrônica. Na literatura, existem vários métodos que incorporam a correlação eletrônica, entre eles podemos citar o método de configuração de interação [68], método de perturbação de moller-plestet [68], teoria do funcional de densidade, [69] entre outros.

No entanto, estes métodos possuem algumas limitações computacionais. Nesses métodos, o tempo de computação cresce com o número de átomos, elétrons e funções de base usadas para representar os sistemas atômicos e moleculares. Além do mais, teríamos que adaptar o nosso estudo (pontos quânticos laterais) a estas metodologias, o que dificultaria e muito o nosso objetivo que seria de incorporar a

correlação eletrônica entre os elétrons (buracos) dos pontos quânticos laterais. Para contornar este problema, propomos uma nova alternativa para resolver a integral que descreve a correlação eletrônica. Esta proposta se baseia no uso do método das funções de Green (método “multipolar”).

Alternativamente, propomos uma outra forma de calcular o termo elétron-elétron levando em conta a idéia de gaussianas primitivas que representam estados eletrônicos excitados.

5.2 Correlação eletrônica via função de Green

5.2.1 Cálculo da integral de dois buracos

Para resolver a integral de dois buracos utilizaremos como função de base, para o do estado fundamental, a função de onda do buraco de comprimento efetivo l_h , dado por [70]

$$\phi_s^h(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi}l_h} \exp\left(\frac{-r^2}{2l_h^2}\right). \quad (5.1)$$

No entanto, para efeitos de simplificação, é conveniente fazermos a seguinte mudança de variável : $r' = r/l_h$. Com esta mudança, podemos reescrever a nossa função de base como

$$\phi_s(r') = \frac{1}{\sqrt{\pi}l_h} \exp\left(\frac{-r'^2}{2}\right). \quad (5.2)$$

Com o uso da equação 5.2, podemos escrever a contribuição da interação buraco-buraco, em coordenadas polares (r', θ) , como sendo

$$V_{ss} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} l_h^3 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{|\phi_s(r'_1)|^2 |\phi_s(r'_2)|^2}{|\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_2'|} r'_1 r'_2 dr'_1 dr'_2 d\theta_1 d\theta_2. \quad (5.3)$$

Para resolvermos as integrais da equação 5.3, faremos uso do método da função de Green [71]. Este método permite escrever o termo $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1}$, que aparece dentro da equação 5.3, como:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|} = \frac{1}{\pi \sqrt{r'_1 r'_2}} \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_m \cos[m(\phi - \phi')] Q_{m-1/2}(\chi'), \quad (5.4)$$

onde $Q_{m-1/2}(\chi)'$ representa a função de Legendre [71], $\chi' = \frac{r_1'^2 + r_2'^2}{2r_1' r_2'}$ e ϵ_m é o fator Neumann [72]. Para $m = 0$, ϵ_m assume o valor 1 e, para m maior ou igual a 1, ϵ_m é igual a 2.

A função $Q_{m-1/2}$ pode ser escrita em termos da função gama (Γ) [73] da seguinte forma

$$Q_{m-1/2}(\chi') = \frac{\Gamma(m + \frac{1}{2}) \sqrt{\pi}}{\Gamma(\frac{2m+3}{4}) \Gamma(\frac{2m+1}{4}) (2\chi')^{m+\frac{1}{2}}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\frac{2m+4j+3}{4}) \Gamma(\frac{2m+4j+1}{4})}{\Gamma(m+j+1) \Gamma(j+1) \chi'^{2j}}. \quad (5.5)$$

Para o estado eletrônico fundamental ($m = 0$), podemos finalmente reescrever a equação 5.3 como

$$V_{ss} = \frac{e^2 4\pi^2 l_h^3}{4\pi \epsilon \epsilon_0 \pi^2 l_h^4 \pi} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{r'_1 r'_2}{\sqrt{r'_1 r'_2}} \exp(-r_1'^2) \exp(-r_2'^2) Q_{-1/2}(\chi') dr'_1 dr'_2 \quad (5.6)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 \pi} \frac{4}{l_h} I_{ss}, \quad (5.7)$$

onde

$$I_{ss} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \sqrt{r'_1 r'_2} \exp(-r_1'^2) \exp(-r_2'^2) Q_{-1/2}(\chi') dr'_1 dr'_2. \quad (5.8)$$

A integral I_{ss} pode ser resolvida analiticamente e, em unidades de u , ela adquire o valor de $I_{ss} = \frac{\sqrt{\pi^3}}{4\sqrt{2}}$ [68].

5.2.2 Cálculo da integral de dois buracos nos estados s e p

Para determinar a interação Coulombiana buraco-buraco, sendo um no estado fundamental ($1s$) e outro no estado (p), vamos descrever o estado p pela seguinte

função

$$\phi_p^h(r', \theta) = \frac{1}{\sqrt{\pi}l_h} \exp\left(\frac{-r'^2}{2}\right) \exp(-i\theta). \quad (5.9)$$

Para esta configuração temos agora 2 situações: a contribuição direta (V_{sp}^{dir}) e a de troca (V_{sp}^t). A primeira delas poder ser escrita por,

$$V_{sp}^{dir} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} l_h^3 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{|\phi_s^h(r'_1)|^2 |\phi_s^h(r'_2, \theta)|^2}{|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|} r'_1 r'_2 dr'_1 dr'_2 d\theta_1 d\theta_2 \quad (5.10)$$

onde agora os termos $m = 0$ e 1 , na expressão 5.4, são considerados. Na expressão 5.10 vemos que a simetria radial é mantida com as funções de onda e, por isso, somente a integral referente ao termo $m = 0$ será diferente de zero, ou seja,

$$\begin{aligned} V_{sp}^{dir} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{4}{l_h} \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{r'_1 r'_2} r'^2 \exp(-r'^2) \exp(-r'^2) Q_{-1/2}(\chi') dr'_1 dr'_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{4}{\pi l_h} I_{sp}^{dir}, \end{aligned} \quad (5.11)$$

onde

$$\begin{aligned} I_{sp}^{dir} &= \int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{r'_1 r'_2} r'^2 \exp(-r'^2) \exp(-r'^2) Q_{-1/2}(\chi') dr'_1 dr'_2 \\ &= \frac{3\sqrt{\pi^3}}{16\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (5.12)$$

O segundo termo (interação de troca), pode ser representado por

$$V_{sp}^{tr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} l_h^3 \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\phi_s(r'_1)^* \phi_p(r'_2, \theta_2)^* \phi_s(r'_2) \phi_p(r'_1, \theta_1)^*}{|\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|} r'_1 r'_2 dr'_1 dr'_2 d\theta_1 d\theta_2 \quad (5.13)$$

Se considerarmos somente o primeiro termo da expansão 5.4, obtemos

$$V_{sp}^{tr} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{1}{\pi^3 l_h} \int_0^{2\pi} \exp(-i\theta_1) d\theta_1 \int_0^{2\pi} \exp(i\theta_2) d\theta_2 \int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{r'_1 r'_2 r'_1 r'_2} \exp(-r_1'^2) \exp(-r_2'^2) Q_{-1/2}(\chi') dr'_1 dr'_2 = 0, \quad (5.14)$$

uma vez que,

$$\int_0^{2\pi} \exp(-i\phi_1) d\phi_1 = \int_0^{2\pi} \exp(i\phi_2) d\phi_2 = 0.$$

No entanto, se levarmos em consideração o segundo termo da equação 5.4, as integrais angulares terão também uma segunda parte diferente de zero, ou seja

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \cos(\theta_1 - \theta_2) \exp[-i(\theta_1 - \theta_2)] d\theta_1 d\theta_2 = 2\pi^2. \quad (5.15)$$

Com estas considerações, temos finalmente a seguinte expressão para a contribuição de troca

$$\begin{aligned} V_{sp}^{tr} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{4}{\pi^3 l_h} \int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{r'_1 r'_2 r'_1 r'_2} \exp(-r_1'^2) \exp(-r_2'^2) Q_{1/2}(\chi') dr'_1 dr'_2 \\ &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{4}{\pi^3 l_h} I_{sp}^{dir} \end{aligned} \quad (5.16)$$

onde

$$\begin{aligned} I_{sp}^{tr} &= \int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{r'_1 r'_2 r'_1 r'_2} \exp(-r_1'^2) \exp(-r_2'^2) Q_{1/2}(\chi') dr'_1 dr'_2 \\ &= \frac{\sqrt{\pi^3}}{16\sqrt{2}}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

A Figura 5.1 mostra as energias Coulombianas, para as três configurações discutidas $s - s$, $s - p$ (direta) e $s - p$ (troca), em função do número de termos que compõem a soma $Q_{m-1/2}(\chi')$. Os nossos resultados (linhas pontilhadas) aproximam dos resultados exatos (linhas contínuas) à medida que o número de pontos da quadratura utilizada (Gauss-Hermite) e de termos da soma 5.5 aumentam. Para 140 pontos de quadratura e 96 termos da soma $Q_{m-1/2}(\chi')$, os nossos valores convergem para os valores exatos.

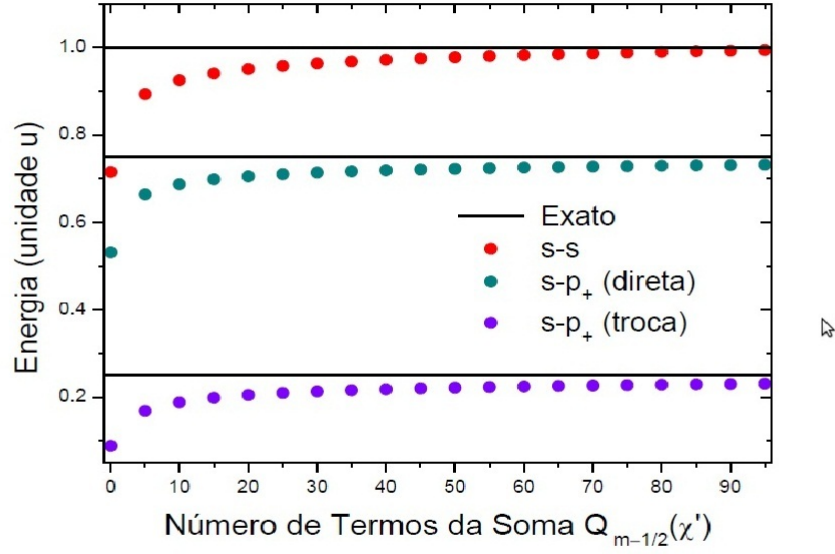


Figura 5.1: Energia fundamental em função do número de termos considerados para a função $Q_{m-1/2}(\chi')$.

Estamos interessados na descrição de pontos quânticos laterais onde, além das interações elétron-elétron e buraco-buraco, ocorrem também as interações do tipo elétron-buraco (éxciton). Desta forma discutiremos, a seguir, interação elétron-buraco apenas para o caso direto, pois o termo de troca segue o mesmo padrão já desenvolvido anteriormente. Para a configuração excitônica $s - s$, consideramos como uma função de base a função de onda para o elétron, de comprimento efetivo l_e , dado por:

$$\phi_s^e(r_e) = \frac{1}{\sqrt{\pi}l_e} \exp\left(\frac{-r_e^2}{2l_e^2}\right). \quad (5.18)$$

Usando $r'_e = r_e/l_e$, podemos escrever a equação 5.18 como

$$\phi_s^e(r'_e) = \frac{1}{\sqrt{\pi}l_e} \exp\left(\frac{-r_e'^2}{2}\right). \quad (5.19)$$

Para diferenciarmos as duas funções de onda (elétron e buraco) rescrevemos a função de onda do buraco, como sendo:

$$\phi_s^h(r'_h) = \frac{1}{\sqrt{\pi}l_h} \exp\left(\frac{-r_h'^2}{2}\right). \quad (5.20)$$

Definidas as funções ϕ_s^e e ϕ_s^h , podemos calcular a interação elétron-buraco, ambos no estado fundamental, como sendo:

$$V_{ss}^{eh} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{l_e^2 l_h^2}{\sqrt{l_e^2 l_h^2}} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{|\phi_s^e(r'_e)|^2 |\phi_s^h(r'_h)|^2}{|\mathbf{r}_1' - \mathbf{r}_2'|} r'_e r'_h dr'_e dr'_h d\theta_e d\theta_h \quad (5.21)$$

onde novamente podemos escrever

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_e' - \mathbf{r}_h'|} = \frac{1}{\pi \sqrt{r_e' r_h'}} \sum_{m=0}^{\infty} \epsilon_m [m(\theta_e - \theta_h)] Q_{m-1/2}(\chi'). \quad (5.22)$$

Como estamos tratando o caso da interação Coulombiana direta, então apenas o termo $m = 0$, em 5.22, será considerado nos cálculos das energias. Sendo assim, procedendo de forma semelhante ao descrito anteriormente, temos

$$V_{ss}^{eh} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{4}{\pi \sqrt{l_e l_h}} I_{ss}^{eh}, \quad (5.23)$$

onde

$$\begin{aligned} I_{ss}^{eh} &= \int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{r_e' r_h'} \exp(-r_e'^2) \exp(-r_h'^2) Q_{1/2}(\chi') dr_e' dr_h' \\ &= \frac{\pi^{3/2}}{4} \sqrt{\frac{l_e l_h}{l_e^2 l_h^2}} \end{aligned} \quad (5.24)$$

com $\chi' = \frac{l_e^2 r_e'^2 + l_h^2 r_h'^2}{2l_e l_h r_e' r_h'}$ para o éxciton.

Finalmente, vamos agora discutir a interação Coulombiana do par elétron-buraco referente à configuração $p - p$. Neste caso, as funções de onda terão as seguintes formas,

$$\phi_p^{(e)}(r'_e, \theta_e) = \frac{1}{\sqrt{\pi} l_e} r'_e \exp\left(\frac{-r_e'^2}{2}\right) \exp(-i\theta_e) \quad (5.25)$$

e

$$\phi_p^{(h)}(r'_h, \theta_h) = \frac{1}{\sqrt{\pi} l_h} r'_h \exp\left(\frac{-r_h'^2}{2}\right) \exp(-i\theta_h) \quad (5.26)$$

e a interação elétron-buraco nos estados $p - p$, pode ser escrita como

$$V_{pp}^{eh} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{l_e^2 l_h^2}{\sqrt{l_e l_h}} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{|\phi_p(r'_e, \theta_e)|^2 |\phi_p(r'_h, \theta_h)|^2}{|\mathbf{r}'_e - \mathbf{r}'_h|} r'_e r'_h dr'_e dr'_h d\theta_e d\theta_h. \quad (5.27)$$

Seguindo o mesmo procedimento, descrito anteriormente, encontramos o seguinte valor para a interação elétron-buraco (ambos nos estados p)

$$V_{pp}^{eh} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \frac{4}{\pi\sqrt{l_e l_h}} I_{ss}^{eh}, \quad (5.28)$$

onde

$$\begin{aligned} I_{pp}^{eh} &= \int_0^\infty \int_0^\infty \sqrt{r'_e r'_h} r_e'^2 r_h'^2 \exp(-r_e'^2) \exp(-r_h'^2) Q_{1/2}(\chi') dr'_e dr'_h \\ &= \frac{\pi^{3/2}}{16} \frac{\sqrt{l_e^2 l_h^2} (2l_e^4 + 7l_e^2 l_h^2 + 2l_h^4)}{(l_e^2 + l_h^2)^{5/2}}. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Na Figura 5.2 comparamos os nossos resultados (energia numérica) com os resultados exatos para duas configurações discutidas $s - s$ e $p - p$ considerando, em cada caso, diferentes razões de l_h e l_e . Podemos verificar uma boa concordância entre os valores exatos e numéricos, embora nas configurações $s - s$ as concordâncias são melhores.

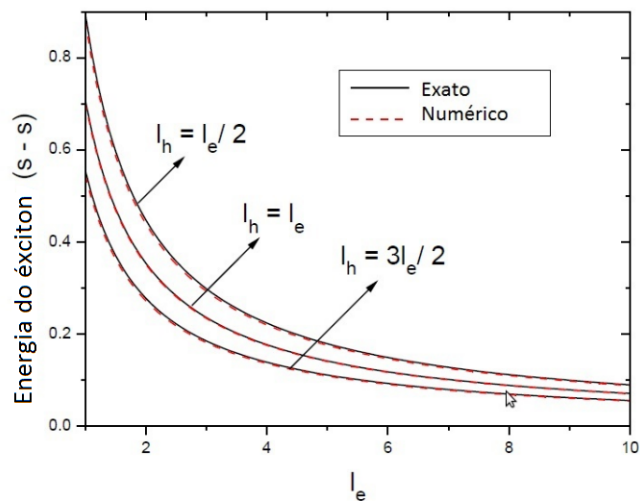


Figura 5.2:

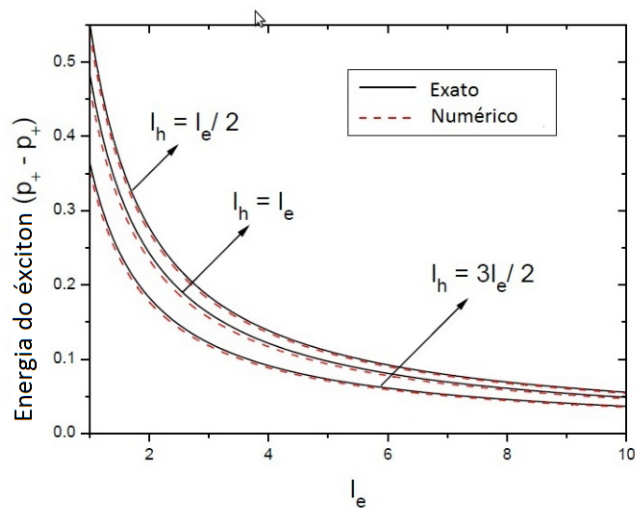


Figura 5.3: Energias do éxciton (exata e numérica) referentes as configurações $s-s$ e $p-p$ como uma função de l_e , para diferentes razões de l_e e l_h .

A Tabela 1 mostra a energia Coulombiana (na unidade u) $s-s$ e $p-p$ do

Tabela 5.1: Valores das energias Coulombianas do éxciton ($l_e = 3$) para diferentes razões entre l_h e l_e .

$l_h = l_e/2$	Exato	Num	$l_h = l_e$	Exato	Num	$l_h = 3l_e/2$	Exato	Num
V_{ss}^{eh}	0,2981	0,2927	V_{ss}^{eh}	0,2357	0,2334	V_{ss}^{eh}	0,1849	0,1843
V_{pp}^{eh}	0,1848	0,1807	V_{pp}^{eh}	0,1621	0,1558	V_{pp}^{eh}	0,1220	0,1181

éxciton para diferentes razões de l_h e l_e , considerando $l_e = 3$. A escolha particular desse valor foi justamente por ele estar numa região com maior diferença entre os valores exato e numérico em cada caso.

5.2.3 Resultados e discussões

Finalmente, como um teste preliminar para verificar a viabilidade do método aqui proposto, para resolver integrais envolvendo interações de dois corpos, o aplicamos para descrever a energia de interação elétron-elétron do sistema molecular diatômico H_eH^+ . Variando a distância internuclear de 0 a 20 Bohr e $Q_{m-1/2}$ igual a 10, encontramos a energia de interação elétron-elétron (estado fundamental) igual a $-4,21148486164$ hartree. Este valor está em um bom acordo como o encontrado na literatura [68] $-4,22752913203$ hartree, o qual foi determinado usando o método Hartree-Fock-Restrito [68] e com uma base STO-3G [68].

5.3 Correlação eletrônica via gaussianas primitivas

5.3.1 Cálculo da correlação eletrônica considerando funções gaussianas primitivas do tipo 1s

Em cálculo de estrutura molecular, devemos calcular integrais de um e dois elétrons considerando as funções do tipo gaussianas centralizadas em diferentes cen-

tros. No caso de funções de base com quatro ou mais centros, então as integrais de dois elétrons envolverão integrais com 1, 2, 3 e 4 centros. As integrais de multicentros (maior que 2) são complicadas de serem resolvidas quando usamos funções do tipo STO (do inglês *Slater type Orbital*) [68]. No entanto, elas se tornam mais simples quando usamos funções de base do tipo gaussianas. Por este motivo, em cálculo de estrutura eletrônica é usual substituir funções de base do tipo STO por funções do tipo gaussianas. Em geral, para este tipo de cálculo, usa-se fixar as funções de base no centros dos núcleos do sistema molecular, conforme mostra a figura 5.4. Nesta Figura, \mathbf{R}_A e \mathbf{r} , representam a posição do núcleo A e a posição do elétron, respectivamente.

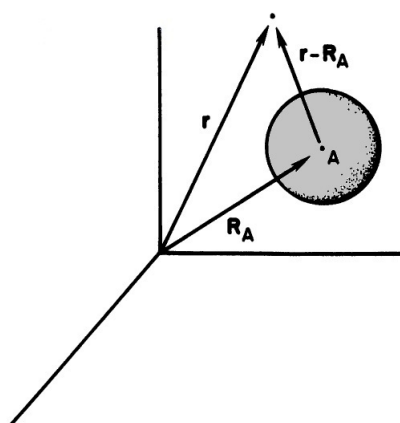


Figura 5.4: Representação de um sistema de coordenada molecular fixo onde as funções de base são centradas nos vetores posições \mathbf{R}_A . O valor em um vetor posição \mathbf{r} , de uma função de base centrada em \mathbf{R}_A , dependerá de $\mathbf{r} - \mathbf{R}_A$.

Desta forma, neste sistema de coordenadas, a função gaussiana primitiva do tipo 1s centrada em \mathbf{R}_A pode ser escrita como:

$$g_{1s}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{R}_A|^2}. \quad (5.30)$$

onde α é o expoente orbital gaussiano. De forma análoga, podemos escrever uma função gaussiana do tipo 1s centrada no vetor posição \mathbf{R}_B deste sistema de coordenada como sendo

$$g_{1s}(\beta, \mathbf{r} - \mathbf{R}_B) = e^{-\beta|\mathbf{r}-\mathbf{R}_B|^2}. \quad (5.31)$$

O termo para a integral da energia cinética fica como:

$$\langle A | -\nabla^2/2 | B \rangle = \int d\mathbf{r}_1 g_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2\right) g_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B).$$

ou ainda:

$$\langle A | -\nabla^2/2 | B \rangle = \int d\mathbf{r}_1 e^{-\alpha|\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_A|^2} \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2\right) e^{-\beta|\mathbf{r}_1-\mathbf{R}_B|^2}.$$

É claro que temos que fazer ainda uma mudança de variável uma vez que o laplaciano só irá atuar sobre o vetor \mathbf{r}_1 . Com estas considerações, a energia cinética do elétron, é dado por [68]:

$$\begin{aligned} \langle A | -\nabla^2/2 | B \rangle &= \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \left[3 - 2 \left(\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \right) |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2 \right] \times \\ &\quad \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2 \right]. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Para a integral de sobreposição, temos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \langle A | B \rangle &= \int g_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) g_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_B) d\mathbf{r}_1 \\ &= k \int g_{1s}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_p) d\mathbf{r}_1 = k \int \exp[-p|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_p|^2] d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Se consideramos $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}$ e $d\mathbf{r} = d\mathbf{r}_1$, então

$$\langle A | B \rangle = k \int e^{-pr^2} d\mathbf{r} = 4\pi k \int_0^\infty r^2 e^{-pr^2} dr, \quad (5.34)$$

de maneira que o resultado desta ultima integral é $(\frac{\pi}{p})^{3/2}/4\pi$. Sendo assim, o resultado para a integral de superposição é dada por [68]

$$\langle A|B\rangle = \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{\alpha\beta}{(\alpha + \beta)}|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2\right]. \quad (5.35)$$

Para resolver a integral de Coulomb devemos considerar, além dos dois centros \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B , mais dois centros definidos por \mathbf{R}_C e \mathbf{R}_D , conforme mostrado na Figura 5.5. Desta forma, esta integral pode ser escrita da seguinte forma [68]:

$$\langle AB|CD\rangle = \exp\left[\frac{\alpha\beta|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2}{(\alpha + \beta)} - \frac{\gamma\delta|\mathbf{R}_C - \mathbf{R}_D|^2}{(\gamma + \delta)}\right] \int e^{-p|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P|^2} r_{12}^{-1} e^{-q|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_P|^2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (5.36)$$

onde γ e δ são os expoentes orbitais das gaussianas do tipo 1s centradas em \mathbf{R}_C e \mathbf{R}_D , respectivamente. Esta integral será reescrita e integrada usando uma transformada de fourier, ou seja

$$\langle AB|CD\rangle = I(2\pi)^2 \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_3 (\pi/p)^{3/2} e^{k_1^2/4p} e^{ik_1 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_P)} 4\pi k_2^{-2} e^{ik_2 \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} (\pi/q)^{3/2} e^{-k_3^2/4q} e^{ik_3 \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_Q)}, \quad (5.37)$$

onde

$$I = \exp\left[\frac{-\alpha\beta|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2}{(\alpha + \beta)} - \frac{\gamma\delta|\mathbf{R}_C - \mathbf{R}_D|^2}{(\gamma + \delta)}\right]. \quad (5.38)$$

O resultado obtido para o cálculo de I é dado por [68]

$$\langle AB|CD\rangle = \frac{2\pi^{5/2}}{[(\alpha + \beta)(\gamma + \delta)(\alpha + \beta + \gamma + \delta)]^{1/2}} \times \exp\left[\frac{-\alpha\beta|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|^2}{(\alpha + \beta)} - \frac{\gamma\delta|\mathbf{R}_C - \mathbf{R}_D|^2}{(\gamma + \delta)}\right] \quad (5.39)$$

$$\times F_0\left[\frac{(\alpha + \beta)(\gamma + \delta)|\mathbf{R}_P - \mathbf{R}_Q|^2}{(\alpha + \beta + \gamma + \delta)}\right]. \quad (5.40)$$

onde F_0 é a função erro. Os vetores \mathbf{R}_P e \mathbf{R}_Q estão representados esquematicamente na Figura 5.5. Tais vetores são dados pelas seguintes expressões $\mathbf{R}_P = (\alpha\mathbf{R}_A + \beta\mathbf{R}_B)/(\alpha + \beta)$ e $\mathbf{R}_Q = (\gamma\mathbf{R}_C + \delta\mathbf{R}_D)/(\gamma + \delta)$, respectivamente.

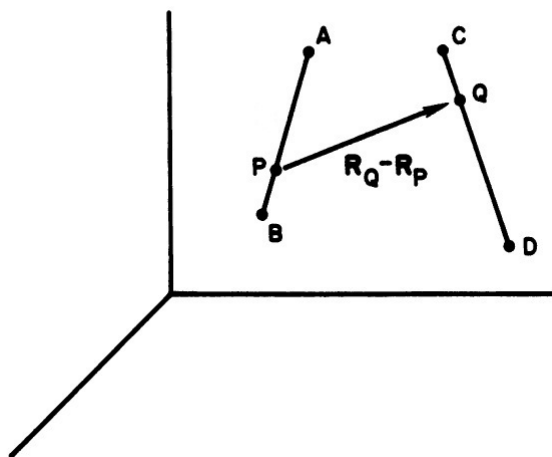


Figura 5.5: Representação dos seis centros (\mathbf{R}_A , \mathbf{R}_B , \mathbf{R}_C , \mathbf{R}_D , \mathbf{R}_P e \mathbf{R}_Q) envolvidos na integral de dois elétrons de um sistema molecular.

5.3.2 Cálculo da correlação eletrônica considerando funções primitivas para estados excitados

Para o caso de dois pontos quânticos, podemos considerar apenas dois centros ($\alpha = \beta$ e $\gamma = \delta$), como mostrado na Figura 5.6.

Desta forma, podemos propor uma nova função primitiva que leva em consideração os estados eletrônicos excitados como sendo:

$$g_{ik}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = [\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \cdot \hat{e}_k]^i e^{-\alpha[(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \cdot \hat{e}_k]^2}, \quad (5.41)$$

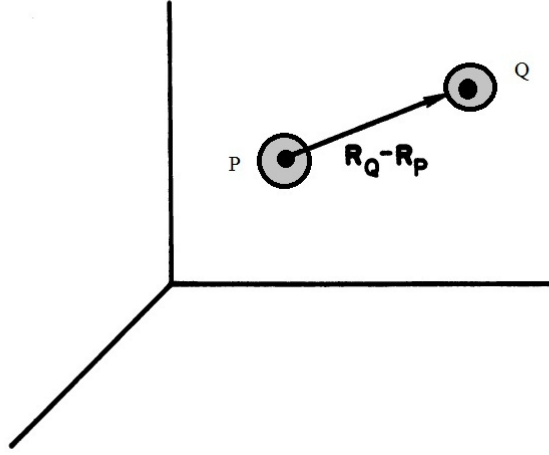


Figura 5.6: Representação dos dois centros \mathbf{R}_P e \mathbf{R}_Q envolvidos na integral de dois elétrons de um sistema molecular diatômico.

onde \hat{e}_k é o vetor unitário ao longo do eixo x, y e z, i descreve o conjunto de números quânticos $(n_{x_i}, n_{y_i}, n_{z_i})$. Assim, a equação acima pode ser reescrita como

$$g_{ik}(\alpha, \mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \alpha^{n_{x_i} + n_{y_i} + n_{z_i}} (x - x_A)^{n_{x_i}} (y - y_A)^{n_{y_i}} (z - z_A)^{n_{z_i}} e^{-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2}. \quad (5.42)$$

Usando a equação

$$[\alpha(x - x_A)]^{n_{x_i}} e^{-\alpha(x-x_A)^2} = e^{-\alpha(x-x_A)^2} \frac{\partial^{n_{x_i}}}{\partial a_x^{n_{x_i}}} e^{a_x \alpha(x-x_A)} \Big|_{a_x=0}, \quad (5.43)$$

então, podemos reescrever $g_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A)$ como

$$g_{ik}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) = \frac{\partial^{n_{x_i}}}{\partial a_x^{n_{x_i}}} \frac{\partial^{n_{y_i}}}{\partial a_y^{n_{y_i}}} \frac{\partial^{n_{z_i}}}{\partial a_z^{n_{z_i}}} (e^{-\alpha |\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|^2} \times e^{\alpha[a_x(x-x_A) + a_y(y-y_A) + a_z(z-z_A)]}) \Big|_{a_x=0, a_y=0, a_z=0} \quad (5.44)$$

ou em termos da sua componente

$$f(\alpha, \mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_A) = e^{-\alpha[(x_1-x_A)^2 + (y_1-y_A)^2 + (z_1-z_A)^2]} \times e^{\alpha[a_x(x_1-x_A) + a_y(y_1-y_A) + a_z(z_1-z_A)]}, \quad (5.45)$$

com $\mathbf{R}'_A = (x_A + \frac{a_x}{2}, y_A + \frac{a_y}{2}, z_A + \frac{a_z}{2})$ e assim, respectivamente, para cada uma das suas posições e coordenadas. Neste caso, especificamente, cada derivada diferente de zero está associado a um número quântico. Esse termo colocado na exponencial é um artifício para realizarmos os cálculos para estados excitados. Depois de derivarmos todos os termos, fazemos cada um deles igual a zero e por fim resolve-se a integral desejada. A vantagem desse procedimento, dentre outras coisas, é de permitir obter soluções analíticas para as integrais do termo cinético, sobreposição e elétron-elétron.

5.3.3 Resultados e discussões

Os resultados obtidos com esses cálculos são muito semelhantes aos encontrados na seção 5.3.1. Serão considerados aqui o caso mais geral onde $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \mathbf{R}_C$ e \mathbf{R}_D são centros distintos. O resultado obtido para integral de superposição pode ser escrita da seguinte maneira

$$\langle A|B \rangle = \frac{\partial^{n_{x_i}}}{\partial a_x^{n_{x_i}}} \frac{\partial^{n_{y_i}}}{\partial a_y^{n_{y_i}}} \frac{\partial^{n_{z_i}}}{\partial a_z^{n_{z_i}}} \frac{\partial^{n_{x_k}}}{\partial a_x^{n_{x_k}}} \frac{\partial^{n_{y_k}}}{\partial a_y^{n_{y_k}}} \frac{\partial^{n_{z_k}}}{\partial a_z^{n_{z_k}}} (f(\alpha, \beta)) |_{a_x=a_y=a_z=b_x=b_y=b_z=0}$$

onde

$$f(\alpha, \beta) = \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{\alpha(a_x^2 + a_y^2 + a_z^2) + \beta(b_x^2 + b_y^2 + b_z^2)}{4} \right] \times \exp \left[-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\mathbf{R}'_A - \mathbf{R}'_B|^2 \right]. \quad (5.46)$$

A energia cinética será dada por

$$\langle A| -\nabla^2/2|B \rangle = \frac{\partial^{n_{x_i}}}{\partial a_x^{n_{x_i}}} \frac{\partial^{n_{y_i}}}{\partial a_y^{n_{y_i}}} \frac{\partial^{n_{z_i}}}{\partial a_z^{n_{z_i}}} \frac{\partial^{n_{x_k}}}{\partial a_x^{n_{x_k}}} \frac{\partial^{n_{y_k}}}{\partial a_y^{n_{y_k}}} \frac{\partial^{n_{z_k}}}{\partial a_z^{n_{z_k}}} (k(\alpha, \beta)) |_{a_x=a_y=a_z=b_x=b_y=b_z=0}$$

onde

$$k(\alpha, \beta) = \left(\frac{\pi}{\alpha + \beta} \right)^{3/2} \left(\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \right) \left[3 - 2 \left(\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} \right) |\mathbf{R}'_A - \mathbf{R}'_B|^2 \right] \times \exp \left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\mathbf{R}'_A - \mathbf{R}'_B|^2 \right) \exp \left[\frac{\alpha(a_x^2 + a_y^2 + a_z^2) + \beta(b_x^2 + b_y^2 + b_z^2)}{4} \right] \times \quad (5.47)$$

Para o caso da interação elétron-elétron temos a seguinte expressão

$$\langle AB|CD\rangle = \frac{\partial^{n_{x_i}}}{\partial a_x^{n_{x_i}}} \frac{\partial^{n_{y_i}}}{\partial a_y^{n_{y_i}}} \frac{\partial^{n_{z_i}}}{\partial a_z^{n_{z_i}}} \frac{\partial^{n_{x_j}}}{\partial c_x^{n_{x_j}}} \frac{\partial^{n_{y_j}}}{\partial c_y^{n_{y_j}}} \frac{\partial^{n_{z_j}}}{\partial c_z^{n_{z_j}}} \frac{\partial^{n_{x_k}}}{\partial b_x^{n_{x_k}}} \frac{\partial^{n_{y_k}}}{\partial b_y^{n_{y_k}}} \frac{\partial^{n_{z_k}}}{\partial b_z^{n_{z_k}}} \frac{\partial^{n_{x_l}}}{\partial d_x^{n_{x_l}}} \frac{\partial^{n_{y_l}}}{\partial d_y^{n_{y_l}}} \frac{\partial^{n_{z_l}}}{\partial d_z^{n_{z_l}}} k_{AB} k_{CD} F_0 \left[\frac{(\alpha\beta)(\gamma\delta)}{\alpha + \beta + \gamma + \delta} |\mathbf{R}'_{\mathbf{P}} - \mathbf{R}'_{\mathbf{Q}}|^2 \right] \Big|_{a_x=a_y=a_z=b_x=b_y=b_z=0=c_x=c_y=c_z=d_x=d_y=d_z=0} \quad (5.48)$$

onde

$$\mathbf{R}'_{\mathbf{p}} = \frac{(\alpha\mathbf{R}'_{\mathbf{A}} + \beta\mathbf{R}'_{\mathbf{B}})}{\alpha + \beta}, \quad (5.49)$$

$$\mathbf{R}'_{\mathbf{q}} = \frac{(\gamma\mathbf{R}'_{\mathbf{C}} + \delta\mathbf{R}'_{\mathbf{D}})}{\gamma + \delta}, \quad (5.50)$$

$$k_{AB} = \exp\left(-\frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta} |\mathbf{R}'_{\mathbf{A}} - \mathbf{R}'_{\mathbf{B}}|^2\right) \exp\left(\frac{\alpha(a_x^2 + a_y^2 + a_z^2) + \beta(b_x^2 + b_y^2 + b_z^2)}{4}\right)$$

e

$$k_{CD} = \exp\left(-\frac{\gamma\delta}{\gamma + \delta} |\mathbf{R}'_{\mathbf{C}} - \mathbf{R}'_{\mathbf{D}}|^2\right) \exp\left(\frac{\gamma(c_x^2 + c_y^2 + c_z^2) + \delta(d_x^2 + d_y^2 + d_z^2)}{4}\right) \quad (5.51)$$

A função F_0 é definida como

$$F_0(t) = t^{-1/2} \int_0^{t^{1/2}} dy e^{-y^2} \quad (5.52)$$

e ela está relacionada com a função erro da seguinte maneira

$$F_0(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{t}\right)^{1/2} \text{erf}(t^{1/2}) \quad (5.53)$$

onde t é dado por $|\mathbf{R}_{\mathbf{P}} - \mathbf{R}_{\mathbf{Q}}|^2$.

Com este novo procedimento foi possível determinar as expressões analíticas para os termos da energia cinética, sobreposição e interação elétron-elétron. A aplicação desta nova proposta para dois pontos quânticos (estados fundamental e excitado) estão em andamento. Em paralelo a esta aplicação, estamos também introduzindo este modelo de resolução de integrais dentro do método de Hartree-Fock não restrito [68].

5.4 Conclusões

Com base na teoria para a resolução da integral Coulombiana, via função de Green, conseguimos determinar, com uma boa precisão, o resultado disponível na literatura para o sistema diatômico H_eH^+ [68]. No entanto, este método que estamos propondo pode ser também utilizado para descrever estados eletrônicos excitados. Além do mais, estamos ainda realizando novos testes com este método para que possamos melhorar os nossos resultados e compará-los com outros resultados mais acurados disponíveis na literatura.

Para o segundo método aqui proposto, conseguimos determinar expressões finais para as integrais de sobreposição, energia cinética e da interação de Coulomb usando funções de base do tipo gaussianas adaptadas para tratar pontos quânticos. Futuramente, este método será aplicado em sistemas envolvendo pontos quânticos para testar a sua viabilidade.

Capítulo 6

Conclusões e perspectivas

Com relação ao estudo de dois pontos quânticos, realizamos um cálculo totalmente convergente para estrutura eletrônica GaAs/AlGaAs de dois pontos quânticos verticais, ou seja, uma molécula de pontos quânticos. Para obter uma boa precisão dos resultados, as funções de bases que foram utilizadas na construção de estados moleculares para a combinação linear de orbitais atômicos, foram cuidadosamente selecionados. Encontramos que a adoção de uma base inadequada pode levar a espectro de energia fictícios, bem como a resultados incoerentes. Verificamos também que quando a distância entre os pontos quânticos diminui, o espectro de energia do sistema de dois pontos quânticos evolui gradualmente das características de um único ponto quântico para as características de uma molécula de QD (estado ligado e não ligado). Por fim, mostramos que a estrutura eletrônica das moléculas de QD podem ser construídas por um planejamento iguais aos QDs (escolha do tamanho do ponto e da distância entre os pontos quântico), este fato está em nítido contraste com as moléculas naturais.

Apresentamos uma a teoria completa sobre o controle óptico de interação de troca $p - d$ entre os spins do buraco e do Mn^{2+} em um único material de GaAs dopado com manganês irradiados por um campo de laser monocromático intenso, linearmente polarizado. Combinando uma teoria não perturbativa baseada na trans-

formação de translação de Kramers-Henneberger e de dois níveis do modelo de cálculo molecular, encontramos as expressões analíticas para as funções de onda dos orbitais moleculares ligados e não ligados, e para as energias de troca e de ligação. Os resultados têm demonstrado que a dicotomia das funções de onda do buraco, induzida pelo laser, abre uma oportunidade para ajustar opticamente a interação de troca $p-d$. O aumento da intensidade do laser reduz a energia de ligação magnética do pólaron. Quando a intensidade da excitação é grande, o pólaron magnético pode ser completamente dissolvido.

Demonstramos que o campo de laser pulsado intenso pode ser usado para sintonizar estados de spin do sistema. Na ausência do campo de laser intenso, o pólaron magnético é formado por quatro bem separados estados-spin. A dicotomia das funções de onda do buraco, induzidas pelo potencial de Coulomb revestido pelo laser, depende fortemente da intensidade do laser. Quando ela aumenta, a dicotomia se torna cada vez mais forte, o que leva à redução da energia magnética do pólaron magnético e da energia de ligação do complexo aceitador Mn. Com um crescimento ainda maior da intensidade do laser, o pólaron magnético e o complexo aceitador Mn são sucessivamente suprimidos. Isto é completamente controverso às propriedades magnéticas dos semicondutores magnéticos diluídos sob excitação ressonante óptica.

Com base na teoria para a resolução da integral Coulombiana, via função de Green, conseguimos determinar, com uma boa precisão, o resultado disponível na literatura para o sistema diatômico H_eH^+ . Além do mais, este método pode ser também utilizado para descrever estados eletrônicos excitados. Novos testes ainda serão realizados para que possamos melhorar os nossos resultados e compará-los com outros resultados mais acurados disponíveis na literatura. Para o segundo método de resolução, conseguimos determinar as expressões finais para as integrais de sobreposição, energia cinética e da interação de Coulomb usando funções de base do tipo gaussianas adaptadas para tratar pontos quânticos. Futuramente, este método será aplicado em sistemas envolvendo pontos quânticos para testar a sua viabilidade.

Como perspectivas futuras, iremos implementar uma solução analítica para o cálculo da interação Coulombiana, para estados eletrônicos excitados. Além disto, pretendemos introduzir, na hamiltoniana dos sistemas estudados, o termo que leva em consideração o acoplamento spin-órbita. Por fim, estender o nosso estudo para pontos quânticos de grafeno.

Apêndice A

6.1 Artigos publicados e submetidos no período de elaboração da tese.

Referências Bibliográficas

- [1] M.A. Kastner, O. Klein, T.M. Lyszczarz, P. Mankiewich, D.C. Shaver, S. Wind, D. Abusch-Magder, D.J. Goldhaber-Gordon, and N.Y. Morgan. . Artificial Atoms. *Phys. Rev. Lett*, 63:1893, 1990.
- [2] RC Ashoori. Electrons in artificial atoms. *Nature*, 379(6564):413–419, 1996.
- [3] D. Loss and D.P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Physical Review A*, 57(1):120–126, 1998.
- [4] S.M. Reimann and M. Manninen. Electronic structure of quantum dots. *Reviews of modern physics*, 74(4):1283–1342, 2002.
- [5] JM Elzerman, R. Hanson, L.H.W. Van Beveren, B. Witkamp, LMK Vandersypen, and LP Kouwenhoven. Single-shot read-out of an individual electron spin in a quantum dot. *Nature*, 430(6998):431–435, 2004.
- [6] DP DiVincenzo, G. Burkard, D. Loss, and EV Sukhorukov. Quantum Computation and Spin Electronics, to be published in *Quantum Mesoscopic Phenomena and Mesoscopic Devices in Microelectronics*, eds. IO Kulik and R. Ellialtioglu. *NATO Advanced Study Institute, Turkey*, 1999.
- [7] A. Balandin, KL Wang, N. Kouklin, and S. Bandyopadhyay. Raman spectroscopy of electrochemically self-assembled CdS quantum dots. *Applied Physics Letters*, 76:137, 2000.

-
- [8] G. Burkard, D. Loss, and D.P. DiVincenzo. Coupled quantum dots as quantum gates. *Physical Review B*, 59(3):2070–2078, 1999.
- [9] I. Zutic, J. Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics*, 76(2):323–410, 2004.
- [10] D. Wang, M. Tondra, C. Nordman, Z. Qian, J.M. Daughton, E. Lange, D. Brownell, L. Tran, and J. Schuetz. Prototype spin-dependent tunneling isolators integrated with integrated circuit electronics. *Journal of Applied Physics*, 91:8405, 2002.
- [11] S. Datta and B. Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56(7):665–667, 2009.
- [12] V. Halonen, T. Chakraborty, and P. Pietiläinen. Excitons in a parabolic quantum dot in magnetic fields. *Physical Review B*, 45(11):5980–5985, 1992.
- [13] C. Pryor. Eight-band calculations of strained InAs/GaAs quantum dots compared with one-, four-, and six-band approximations. *Physical Review B*, 57(12):7190–7195, 1998.
- [14] F. Qu and P. Vasilopoulos. Spin transport across a quantum dot doped with a magnetic ion. *Applied physics letters*, 89:122512, 2006.
- [15] MV Dutt, L. Childress, L. Jiang, E. Togan, J. Maze, F. Jelezko, AS Zibrov, PR Hemmer, and MD Lukin. Quantum register based on individual electronic and nuclear spin qubits in diamond. *Science*, 316(5829):1312, 2007.
- [16] F. Qu, GL Iorio, V. Lopez-Richard, and GE Marques. Electrical control of singlet-triplet entanglement in lateral quantum dot molecules. *Applied Physics Letters*, 95:083101, 2009.

-
- [17] GA Steele, G. Gotz, and LP Kouwenhoven. Tunable few-electron double quantum dots and Klein tunnelling in ultraclean carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 4(6):363–367, 2009.
- [18] HOH Churchill, F. Kuemmeth, JW Harlow, AJ Bestwick, EI Rashba, K. Flensberg, CH Stwertka, T. Taychatanapat, SK Watson, and CM Marcus. Relaxation and dephasing in a two-electron $\hat{13}$ c nanotube double quantum dot. *Physical review letters*, 102(16):166802, 2009.
- [19] B. Trauzettel, D.V. Bulaev, D. Loss, and G. Burkard. Spin qubits in graphene quantum dots. *Nature Physics*, 3(3):192–196, 2007.
- [20] H.Y. Chen, V. Apalkov, and T. Chakraborty. Fock-darwin states of Dirac electrons in graphene-based artificial atoms. *Physical review letters*, 98(18):186803, 2007.
- [21] FB Pedersen and Y.C. Chang. Energy levels of one and two holes in parabolic quantum dots. *Physical Review B*, 53(3):1507–1516, 1996.
- [22] J.H. Davies. The physics of low-dimensional semiconductors. an introduction. 1998.
- [23] J.K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 64(4):R29–R64, 1988.
- [24] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 281(5379):951, 1998.
- [25] T. Dietl. Handbook on semiconductors. Vol. 3B. North-Holland, Amsterdam, 1994.
- [26] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Mašek, J. Kučera, and AH MacDonald. Theory of ferromagnetic (iii, Mn) v semiconductors. *Reviews of Modern Physics*, 78(3):809, 2006.

-
- [27] L. Besombes, Y. Léger, L. Maingault, D. Ferrand, H. Mariette, and J. Cibert. Probing the spin state of a single magnetic ion in an individual quantum dot. *Physical review letters*, 93(20):207403, 2004.
- [28] F. Qu and P. Hawrylak. Magnetic exchange interactions in quantum dots containing electrons and magnetic ions. *Physical review letters*, 95(21):217206, 2005.
- [29] F. Qu and P. Vasilopoulos. Influence of exchange interaction on spin-dependent transport through a single quantum dot doped with a magnetic ion. *Physical Review B*, 74(24):245308, 2006.
- [30] A.O. Govorov and A.V. Kalameitsev. Optical properties of a semiconductor quantum dot with a single magnetic impurity: photoinduced spin orientation. *Physical Review B*, 71(3):035338, 2005.
- [31] N.T.T. Nguyen and FM Peeters. Correlated many-electron states in a quantum dot containing a single magnetic impurity. *Physical Review B*, 76(4):045315, 2007.
- [32] A. Manaselyan and T. Chakraborty. Spin interactions in a quantum dot containing a magnetic impurity. *Nanotechnology*, 21:355401, 2010.
- [33] L. Besombes, Y. Leger, L. Maingault, D. Ferrand, H. Mariette, and J. Cibert. Carrier-induced spin splitting of an individual magnetic atom embedded in a quantum dot. *Physical Review B*, 71(16):161307, 2005.
- [34] Y. Léger, L. Besombes, L. Maingault, D. Ferrand, and H. Mariette. Geometrical effects on the optical properties of quantum dots doped with a single magnetic atom. *Physical review letters*, 95(4):47403, 2005.
- [35] Y. Léger, L. Besombes, J. Fernández-Rossier, L. Maingault, and H. Mariette. Electrical control of a single Mn atom in a quantum dot. *Physical review letters*, 97(10):107401, 2006.

-
- [36] L. Besombes, Y. Léger, J. Bernos, H. Boukari, H. Mariette, JP Poizat, T. Clement, J. Fernández-Rossier, and R. Aguado. Optical probing of spin fluctuations of a single paramagnetic Mn atom in a semiconductor quantum dot. *Physical Review B*, 78(12):125324, 2008.
- [37] M. Goryca, T. Kazimierczuk, M. Nawrocki, A. Golnik, JA Gaj, P. Kossacki, P. Wojnar, and G. Karczewski. Optical manipulation of a single Mn spin in a cdte-based quantum dot. *Physical review letters*, 103(8):87401, 2009.
- [38] C. Le Gall, L. Besombes, H. Boukari, R. Kolodka, J. Cibert, and H. Mariette. Optical spin orientation of a single manganese atom in a semiconductor quantum dot using quasiresonant photoexcitation. *Physical review letters*, 102(12):127402, 2009.
- [39] DE Reiter, T. Kuhn, and VM Axt. All-optical spin manipulation of a single manganese atom in a quantum dot. *Physical review letters*, 102(17):177403, 2009.
- [40] R. Beaulac, P.I. Archer, and D.R. Gamelin. Luminescence in colloidal Mn^{2+} -doped semiconductor nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(7):1582–1589, 2008.
- [41] D. Kitchen, A. Richardella, J.M. Tang, M.E. Flatté, and A. Yazdani. Atom-by-atom substitution of Mn in gaas and visualization of their hole-mediated interactions. *Arxiv preprint cond-mat/0607765*, 2006.
- [42] AM Yakunin, A.Y. Silov, PM Koenraad, JH Wolter, W. Van Roy, J. De Boeck, J.M. Tang, and ME Flatté. Spatial structure of an individual Mn acceptor in gaas. *Physical review letters*, 92(21):216806, 2004.
- [43] JK Garleff, AP Wijnheijmer, A.Y. Silov, J. Van Bree, W. Van Roy, J.M. Tang, ME Flatté, and PM Koenraad. Enhanced binding energy of manganese acceptors close to the gaas (110) surface. *Physical Review B*, 82(3):035303, 2010.

-
- [44] TO Strandberg, CM Canali, and AH MacDonald. Chern number spins of Mn acceptor magnets in gaas. *Physical Review Letters*, 106(1):17202, 2011.
- [45] DH Lee and JA Gupta. Tunable field control over the binding energy of single dopants by a charged vacancy in gaas. *Science*, 330(6012):1807, 2010.
- [46] LCM Miranda. Energy-gap distortion in solids under intense laser fields. *Solid State Communications*, 45(9):783–785, 1983.
- [47] OAC Nunes. The influence of intense electromagnetic field on the energy-gap between spin branches in ferromagnetic semiconductors. *Solid state communications*, 49(8):813–816, 1984.
- [48] OAC Nunes. Parametric distortion of the optical absorption edge of a magnetic semiconductor by a strong laser field. *Journal of applied physics*, 58(6):2102–2104, 1985.
- [49] GM Genkin and VV Zil'berberg. The influence of strong electromagnetic field on curie temperature of ferromagnetics. *Solid state communications*, 46(5):427–428, 1983.
- [50] AL Tronconi and OAC Nunes. Shift of the critical temperature of a ferromagnetic semiconductor by intense laser fields: The unitary transformation method. *Solid state communications*, 55(5):483–485, 1985.
- [51] VV Pavlovich and EM Epstein. Conductivity of a superlattice semiconductor in strong electric fields. *Sov. Phys. Semicond*, 10:1196, 1976.
- [52] LCM Miranda. Phonon damping in the simultaneous presence of intense radiation and magnetic fields. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9:2971, 1976.

-
- [53] OAC Nunes. Amplification of acoustic lattice vibrations by electrons in semiconductors under intense laser radiation. *Journal of applied physics*, 56(10):2694–2696, 1984.
- [54] OAC Nunes. Carrier-assisted laser pumping of optical phonons in semiconductors under strong magnetic fields. *Physical Review B*, 29:5679–5682, 1984.
- [55] ALA Fonseca, MA Amato, and OAC Nunes. Intense field effects on impurities in semiconductors. *physica status solidi (b)*, 186(2):K57–K61, 1994.
- [56] M. Pont, NR Walet, M. Gavrilă, and CW McCurdy. Dichotomy of the hydrogen atom in superintense, high-frequency laser fields. *Physical review letters*, 61(8):939–942, 1988.
- [57] Q. Fanyao, ALA Fonseca, and OAC Nunes. Hydrogenic impurities in a quantum well wire in intense, high-frequency laser fields. *Physical Review B*, 54(23):16405, 1996.
- [58] Q. Fanyao, ALA Fonseca, and OAC Nunes. Intense field effects on hydrogen impurities in quantum dots. *Journal of applied physics*, 82:1236, 1997.
- [59] FMS Lima, MA Amato, LSF Olavo, OAC Nunes, ALA Fonseca, and EF da Silva Jr. Intense laser field effects on the binding energy of impurities in semiconductors. *Physical Review B*, 75(7):073201, 2007.
- [60] FMS Lima, MA Amato, OAC Nunes, ALA Fonseca, BG Enders, and EF da Silva. Unexpected transition from single to double quantum well potential induced by intense laser fields in a semiconductor quantum well. *Journal of Applied Physics*, 105(12):123111–123111, 2009.
- [61] F.V. Moura, L. de Oliveira Massa, P.H. de Oliveira Neto, R. Gargano, and F. Qu. Electronic structure of vertically coupled double quantum dots: Optimization of basis functions. *Chemical Physics Letters*, 494(4-6):228–231, 2010.

-
- [62] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, and F. Köhl. Electronic structure of the neutral manganese acceptor in gallium arsenide. *Physical review letters*, 59(2):240–243, 1987.
- [63] C.D. Lin. *Review of fundamental processes and applications of atoms and ions*. World Scientific Pub Co Inc, 1993.
- [64] W.E. Boyce, R.C. DiPrima, and V. de Magalhães Iório. *Equações diferenciais elementares e problemas de valores de contorno*. Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- [65] RM Potvliege and R. Shakeshaft. Nonperturbative treatment of multiphoton ionization within the floquet framework. In *Atoms in Intense Laser Fields*, volume 1, page 373, 1992.
- [66] Qu Fanyao Moura, F.V. and R Gargano. Intense laser field effects on p – d exchange interaction in single manganese doped gaas. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 110, 2011.
- [67] J.C. Slater, J.C. Slater, J.C. Slater, C. Physicist, J.C. Slater, and C. Physicien. *Quantum theory of matter*. McGraw-Hill New York, 1968.
- [68] A. Szabo and N.S. Ostlund. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Dover Pubns, 1996.
- [69] LJ Sham and W. Kohn. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145(2):561, 1966.
- [70] TRAN THE TRUNG DUONG XUAN LONG, NGUYEN HONG QUANG. Charging effects on interband transitions in two-dimensional quantum dots. *Communications in Physics*, 19:65–73, 2009.
- [71] J.D. Jackson. Electrodynamics. *The Optics Encyclopedia*, 1975.

- [72] P.M. Morse and H. Feshbach. *Methods of theoretical physics. international series in pure and applied physics. NY: McGraw-Hill, 1, 1953.*
- [73] Gradshteĭ. *Table of integrals, series, and products.*